KETH ROUSBERGUE MACIEL DE MATOS

**FILMES SENSÍVEIS A PRESSÃO PELA TÉCNICA DE
FOTOLUMINESCÊNCIA**

**São Paulo
2011**

KETH ROUSBERGUE MACIEL DE MATOS

**FILMES SENSÍVEIS A PRESSÃO PELA TÉCNICA DE
FOTOLUMINESCÊNCIA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Elétrica.

**São Paulo
2011**

KETH ROUSBERGUE MACIEL DE MATOS

**FILMES SENSÍVEIS A PRESSÃO PELA TÉCNICA DE
FOTOLUMINESCÊNCIA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. Livre-Docente Walter
Jaimes Salcedo

**São Paulo
2011**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e pela paz trazida pela salvação em Jesus Cristo. A Ele também sou grato por ter aproximado de mim, tantas pessoas extraordinárias, tantos ombros amigos, nos quais pude me apoiar no decorrer desses anos, e que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Manoel Dias de Matos e Luzia Antoninha Maciel de Matos, e à minha tia Maria Izaura de Matos Lima (vó Biosa), que desde os meus primeiros passos me instruíram a caminhar de modo honesto e digno, sempre me incentivando a estudar e evoluir como pessoa e como profissional.

Ao meu primo, Elizeu Lima, pelo exemplo, apoio e incentivo constantes em minha caminhada acadêmica.

Aos meus irmãos, Arcílio Maciel Netto e Keslley Maciel de Matos, pela parceria e amizade sempre constantes.

À minha filha, Karyna Linhares de Matos, pelo carinho que me fortaleceu e alimentou com esperanças nos momentos em que tantos esforços pareciam já não ter sentido.

À minha esposa, Andréa de Sales Matos, que sempre de maneira companheira e afetiva esteve ao meu lado.

Ao orientador e amigo, Prof. Livre-Docente Walter Jaimes Salcedo, companheiro de desafios e vitórias, pela sua receptividade no grupo de SIM (Sensores Integrados e Microssistemas) e pelo apoio intelectual fornecido desde os tempos de iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Francisco Javier Ramirez-Fernandez que, em diversos momentos, contribuiu de maneira relevante com valiosas orientações e que acompanha minha caminhada na Escola Politécnica desde os tempos de iniciação científica.

Aos professores Dr. Ronaldo Domingues Mansano e Dra. Ana Neilde Rodrigues da Silva por comporem a banca de qualificação do presente trabalho, contribuindo significativamente com a direção dessa pesquisa.

Aos colegas de pós-graduação, pelos valiosos comentários e discussões, e especialmente aos amigos: Dr. Danilo Roque Huanca, Prof. Dr. Daniel Scodeler Raimundo, Me. Aldo Aparicio Acosta e Me. Vinícius Zacarias Rizzo.

Ao meu amigo e parceiro de atividades, Prof. Me. Mauro Sergio Braga que não economiza esforços para colaborar de diversas maneiras no desenvolvimento deste trabalho e apoiar-me na minha caminhada acadêmica, desde a graduação.

Aos amigos Victor Fernandes Borges e Prof. Me. Ricardo Santos que tão prontamente colaboraram para a produção dos dispositivos poliméricos e dos ensaios de sensibilidade no CEPEMA-USP.

Ao amigo Jorge Pereira Silva pela sua contribuição com o projeto da câmara de ensaios e pelo exemplo de postura que me influenciou desde os tempos de graduação.

Aos funcionários da sala limpa, da sala de medidas e anexos, em especial ao Dr. Henrique Estanislau Maldonado Peres e o Sr. Raimundo, pela dedicação e auxílio na confecção dos elementos do arranjo experimental.

A todos os demais amigos e colegas que de alguma forma me acompanharam durante essa caminhada e, embora seus nomes não estejam aqui, estarão sempre em minha mente e em minhas orações ao pai celestial. A esses, meus mais sinceros agradecimentos e votos de sucesso e felicidade.

A mente que se abre a uma idéia, jamais
voltará ao seu tamanho original.
(Albert Einstein)

RESUMO

MATOS, K. R. M. **Filmes sensíveis a pressão pela técnica de fotoluminescência**. 2011. 128 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

O presente projeto tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento de dispositivos para monitoração de pressão dinâmica do ar. Para isso, foram produzidos filmes sensíveis a pressão baseados na detecção de concentração de oxigênio por meio de processos de emissão fotoluminescente das moléculas de Azul de Metileno (*MB*) e Platina Octaetilporfirina (*PtOEP*). Nesse sentido, foi estudado o comportamento da emissão fotoluminescente dessas moléculas em interação com o gás de oxigênio. A concentração de oxigênio (do ar) sobre superfície sensível depende da pressão dinâmica de superfície. Desta forma, monitorando a fotoluminescência dos dispositivos submetidos a diferentes concentrações de oxigênio, pode-se determinar uma relação entre a pressão pontual da superfície analisada e a intensidade de emissão fotoluminescente do filme. Os dispositivos de monitoração de pressão dinâmica são constituídos de um filme de estado sólido contendo as moléculas sensíveis. Foram utilizados como substratos hospedeiros para o Azul de Metileno e para a Octaetilporfirina de Platina, os filmes de silício poroso oxidado e Poliestireno, respectivamente. É proposto um arranjo experimental que utiliza um fluorímetro para caracterizar as amostras produzidas e uma câmara de fluxo de gases. Os dispositivos apresentaram elevada sensibilidade e evidenciaram o potencial para desenvolvimento e integração de sensores baseados no silício poroso à microeletrônica.

Palavras-chave: Fotoluminescência. Tinta Sensível à Pressão. Silício Poroso. Azul de Metileno. Platina Octaetilporfirina. Filme Fino de Poliestireno.

ABSTRACT

MATOS, K. R. M. **Pressure sensitive films based on photoluminescence technique**. 2011. 128 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

This project aims to contribute to the development of devices for monitoring dynamic pressure of the air. In this sense, films were produced based on pressure-sensitive detection of oxygen concentration through processes of photoluminescence emission from the molecules of methylene blue (*MB*) and platinum octaethylporphyrin (PtOEP). Accordingly, it was studied the behavior of the photoluminescence emission of these molecules in interaction with the oxygen gas. The concentration of oxygen (of the air composition) on the sensitive surface depends on the surface dynamic pressure. Thus, monitoring the photoluminescence of the devices under different oxygen concentrations, it can be determined a relationship between the punctual pressure of the tested surface and the photoluminescence emission intensity of the film. The devices for monitoring dynamic pressure are made of a solid state film containing the sensitive molecules. Oxidized porous silicon and polystyrene films were used as hosts for the Methylene Blue and for the Platinum Octaethylporphyrin, respectively. It was proposed an experimental setup that uses a spectrofluorophotometer and a gas flow chamber to characterize the produced samples. The devices showed high sensitivity and potential for development and integration of the sensors based on porous silicon for microelectronics.

Keywords: Photoluminescence. Pressure Sensitive Paint. Porous Silicon. Methylene Blue. Platinum Octaethylporphyrin. Thin Film Polystyrene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Interferômetro e fotodiodo integrados (WAGNER; FRANKENBERGER; DEIMEL, 1993).....	26
Figura 2 – Estrutura <i>IGFET</i> sensível a oxigênio. (MIYAHARA; TSUKADA; MIYAGI, 1988).	27
Figura 3 – Diagrama esquemático do circuito de medição para o sensor <i>IGFET</i> (MIYAHARA; TSUKADA; MIYAGI, 1988).....	27
Figura 4 – Ilustração do deslocamento de fase na emissão fluorescente (CAMPBELL; UTTAMCHANDANI, 2004).....	28
Figura 5 – Arranjo experimental do sensor de oxigênio diluído em água (CAMPBELL; UTTAMCHANDANI, 2004).	30
Figura 6 – Diagrama do arranjo experimental do sensor de oxigênio por campo evanescente em fibra óptica. (CAO; DUAN, 2006).	31
Figura 7 – Vista em corte da câmara utilizada para medição da permeabilidade de lentes de contato ao oxigênio (PÉREZ-ORTÍZ et al., 2007).....	33
Figura 8 – Material luminescente contendo íons ativadores e sensibilizadores (RONDA, 2008).....	39
Figura 9 – Diagrama Jablonsky. Os processos de transições eletrônicas “verticais” terminados com <i>S</i> ocorrem entre estados singleto e os terminados com <i>T</i> envolvem o estado tripleto; os processos iniciados com <i>E</i> trata-se de emissão e os iniciados com <i>Q</i> tratam-se de supressão (transições que envolvem saltos em estados intermediários – criados pelo elemento supressor – na banda proibida da molécula, onde há apenas a emissão de fônons – relaxação vibracional entre estados eletrônicos) (BELL et al., 2001).	39
Figura 10 – Processos em fotoluminescência: (1) excitação de elétrons no estado fundamental, (2) termalização e (3) emissão fotoluminescente com energia inferior à de excitação ($h\nu_{EM} < h\nu_{EXC}$) – Efeito Stokes.....	42

Figura 11 – Espectro de emissão fotoluminescente de estrutura de Si poroso e Azul de Metileno (a) no vácuo e (b) em butanol. As linhas seccionadas verdes estão sobre os comprimentos de onda de maior emissão.	44
Figura 12 – Arranjo para medição de pressão aerodinâmica em modelos em túnel de vento utilizando as <i>PSP</i> . (KOSE, 2005)	45
Figura 13 – (a) <i>PSP</i> baseada em polímeros e (b) <i>PSP</i> baseada em camada de quimissorção – a superfície do substrato é a matriz de fixação.	47
Figura 14 – Estrutura de camadas das <i>PSP</i> e dimensões típicas (BELL et al., 2001).	48
Figura 15 – Modelo elétrico para fosforescência nas <i>PSP</i> (BELL et al., 2001).	52
Figura 16 – Cadeia polimérica do poliestireno constituída por n monômeros CH ₂ CH-Benzeno.	54
Figura 17 – Espectro de luminescência do Ir(<i>ppy</i>) ₃ imobilizado em filme de poli(estireno-co-TFEM): (a) 100% de argônio; (b) 20,0% de oxigênio e (c) 100% de oxigênio. O gráfico em destaque interno indica as mudanças de intensidade relativa de luminescência de Ir(<i>ppy</i>) ₃ (em função das concentrações de oxigênio) imobilizado em filmes de poliestireno (■), poli(estireno-co-TFEM) (●) e deste último após 24h de exposição a irradiação de uma lâmpada de tungstênio de 150W (□) (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001).	55
Figura 18 – Curvas de Stern-Volmer para PtOEP ancorada em matrizes de polímeros hidrofóbicos a umidade relativa de 0% (símbolos abertos) e 85% (símbolos preenchidos) (EATON; DOUGLAS, 2002).	56
Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de filmes macroporosos de silício, obtidos por anodização eletroquímica usando ácido fluorídrico (HF) (a) (HUANCA, 2010), (c) e (d) (CECHELERO, 2007). Em (b) tem-se a imagem de microscopia da lateral clivada de uma amostra de silício macroporoso (HUANCA, 2010).	58
Figura 20 – Área superficial específica do silício poroso em função da porosidade. Os dados de porosidade iniciam em 51% (●) e 65% (○). A espessura	

da camada em todos os casos é de 1µm (BISI; OSSICINI; PAVESI, 2000).	59
Figura 21 – MEV da superfície de Si macroporoso onde foram formados NTS (HUANCA, 2010).	60
Figura 22 – MEV da superfície de Si macroporoso onde foram formados MTS (HUANCA, 2010).	60
Figura 23 – Espectro de fotoluminescência de amostras de silício poroso oxidado impregnado com corantes a temperatura ambiente. As amostras foram excitadas com feixe de 352 nm (CANHAM, 1993).	63
Figura 24 – Intensidade de fotoluminescência de compósitos de silício poroso/rodamina 6G em função do tempo de imersão em solução do corante (ELHOUICHET; OUESLATI, 2001).	65
Figura 25 – Fotoluminescência dos nanocompósitos de Si poroso tipo (a) p oxidado/rodamina, (b) p não oxidado/rodamina e (c) p ⁺ /rodamina (ELHOUICHET; OUESLATI, 2001).	65
Figura 26 – Espectro de fotoluminescência de nanocompósito de silício poroso (a) logo após sua formação e (b) após envelhecimento (ELHOUICHET; OUESLATI, 2001).	66
Figura 27 – Equilíbrio das isotermas de adsorção para o Azul de Metileno sobre Si poroso não oxidado (X) e oxidado termicamente (○, ◇, Δ e □) (JARVIS et al., 2008).	67
Figura 28 – Seqüência de reações redox entre o Azul de Metileno e a superfície do silício poroso não oxidado (JARVIS et al., 2008).	69
Figura 29 – Moléculas fotoluminescentes sensíveis ao O ₂ , baseadas em Ru(II) α-diimina, onde <i>bby</i> = 2,2'-bipiridina, <i>phen</i> = 1,10-fenantrolina e <i>dpp</i> = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina.	70
Figura 30 – Complexos de Platina comumente utilizados na composição de <i>PSP</i> . (a) Pt <i>TFPP</i> – Platina tetra(pentafluorfenil) porfirina, (b) Pt <i>TFPL</i> – Platina tetra(pentafluorfenil) porfolactona, (c) PtOEP – Platina Octaetilporfirina (mesma molécula utilizada nos dispositivos <i>PSP</i> poliméricos do presente trabalho) e (d) PtOEPK – Platina Octaetilporfirina cetona.	71

Figura 31 – Geometria molecular do <i>MB</i> (dimensões em nm). No canto inferior direito é apresentada a estrutura de ligações da molécula na sua forma de sal (com íon de cloro).	73
Figura 32 – Espectro de absorvidade do Azul de Metileno em metanol com variação de concentrações de $2,00 \times 10^{-6}$ M a $5,00 \times 10^{-3}$ M (ZHAO; MALINOWSKI, 1999).	75
Figura 33 – Espectro de absorvidade efetiva de dez soluções de Azul de Metileno com concentrações de $1,00 \times 10^{-7}$ a $1,00 \times 10^{-6}$ M (ZHAO; MALINOWSKI, 1999).	76
Figura 34 – Espectro de absorvidade de espécies monômero, dímero e trímero de Azul de Metileno em solução aquosa, e uma espécie anidra em metanol (ZHAO; MALINOWSKI, 1999).	76
Figura 35 – Redox do Azul de Metileno ($2e^- + MB^+ + H^+ \rightleftharpoons MBH$).	77
Figura 36 – Voltograma cíclico de uma solução de $80 \mu\text{M}$ de <i>MB</i> (a) sobre uma superfície modificada de ouro com enxofre e (b) sobre um eletrodo de ouro. Os principais picos de oxirredução em ambos os voltogramas são devidos às espécies da solução. A forte adsorção para o eletrodo modificado com enxofre em aproximadamente $-0,45$ V é devida ao aumento da adsorção do <i>MB</i> pelo enxofre (NAUJOK; DUEVEI; CORN, 1993; BARNER; CORN, 1990).	79
Figura 37 – Vista em corte da câmara utilizada para ensaio de sensibilidade em fotoluminescência do nanocompósito ao O_2 . A câmara possui: (a) janela de vidro transparente ao laser de excitação, (b) substrato de Si contendo o filme de Si poroso com <i>MB</i> adsorvido, (c) base de fixação da amostra com altura ajustável, (d) tomada (tubo) de entrada de gases e (e) anéis de vedação. Imagem criada a partir do esquema apresentado em (ACOSTA, 2009).	81
Figura 38 – Diagrama esquemático do arranjo experimental para medição da sensibilidade do nanocompósito por fotoluminescência em ensaio com oxigênio. Imagem produzida a partir da descrição apresentada em (ACOSTA, 2009).	81

Figura 39 – Espectro de fotoluminescência do dispositivo <i>PSP</i> nanocompósito Si poroso/ <i>MB</i> a variadas pressões de oxigênio. O laser que excitou a amostra tinha comprimento de onda de 632,8 nm e estava ajustado para incidir com potência de 0,9 mW.	82
Figura 40 – Diagrama de energia da PtOEP. No diagrama são apresentadas as principais transições eletrônicas que podem ocorrer na molécula excitada. (SHAO; YANG, 2005)	84
Figura 41 - Espectros de (a) absorção (MEZYK et al., 2005) e (b) emissão fotoluminescente da PtOEP (KALINOWSKI et al., 2005).	84
Figura 42 – Imagem adaptada de (SHAO; YANG, 2005) que mostra a estrutura fotovoltaica de heterojunções orgânicas, baseada em materiais tripletos, dentre os quais a Octaetilporfirina de Platina (em destaque). Na parte inferior é apresentado o níveis de energias dos materiais que constituem as camadas da estrutura. <i>ITO</i> = óxido de estanho-índio; <i>PEDOT:PSS</i> = poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado; <i>BCP</i> = 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina.	85
Figura 43 – Espectro de fotoluminescência da PtOEP. Curvas levantadas para a faixa de temperatura de 20 a 80 °C (em intervalos de 10°C) (KALINOWSKI et al., 2005).	86
Figura 44 – Dispositivo publicado em (RHARBI; YEKTA; WINNIK, 1999). À direita são mostradas as camadas que constituem a estrutura: (1) disco pirex, (2) disco metálico com orifício central e furos para entrada e saída de gases, (3) o filme polimérico cuja permeabilidade ao oxigênio se deseja determinar, (4) disco de Teflon® com orifício central e (5) disco pirex revestido com o filme sensível baseado na PtOEP.	87
Figura 45 – Sistema de medição de oxigênio baseado em fibras ópticas (PAPKOVSKY, 1995).	88
Figura 46 – (a) Espectros de emissão de poli(IBM-co-TFPM)/PtOEP em 0, 20 e 100 % de O ₂ . (b) Curva de resposta a diferentes concentrações de O ₂ (AMAO; MIYASHITA; OKURA, 2001).	88

Figura 47 – Vista em corte da câmara de corrosão eletroquímica do silício para obtenção do silício poroso. (a) Filme de silício poroso, (b) ambiente da solução eletrolítica, (c) contraeletrodo de platina, (d) cavidade para contato da solução eletrolítica com a superfície da lâmina de silício, (e) placa cilíndrica de Teflon [®] para isolamento da lâmina de silício do ambiente da solução eletrolítica, (f) eletrodo metálico, (g) anel de borracha para vedação e limitação da superfície a ser corroída, e (h) lâmina de silício metalizada na base de contato com o eletrodo metálico.....	92
Figura 48 – Célula de corrosão eletroquímica utilizada para a formação dos filmes de silício poroso no presente trabalho.....	92
Figura 49 – Ilustração esquemática do revestimento por rotação (<i>spin coating</i>). A substância a ser depositada é gotejada sobre o substrato que é rotacionado.....	94
Figura 50 – Ilustração de uma vista em corte da estrutura <i>ox.p.Si/MB</i>	94
Figura 51 – À esquerda, vista 3D e em corte da câmara de ensaios; à direita, imagem da câmara real com os filmes sensíveis depositados no interior da câmara fixada no suporte do fluorímetro. A câmara possui uma saída para os gases, aberta à atmosfera.	98
Figura 52 – Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para os ensaios de sensibilidade dos sensores poliméricos.	99
Figura 53 – Diagrama esquemático do arranjo experimental empregado para determinação dos tempos de resposta e regeneração dos dispositivos sensores do presente trabalho.	100
Figura 54 – Espectro de fotoluminescência do nanocompósito <i>ox.p.Si/MB</i> em ar. .	101
Figura 55 – Espectros de emissão fotoluminescente das amostras de PtOEP em poliestireno excitadas com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda.	102
Figura 56 – Espectros de emissão do nanocompósito <i>ox.p.Si/MB</i> exposto a fluxo contínuo de misturas gasosas com diferentes concentrações de oxigênio. A amostra foi excitada com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda.....	103

Figura 57 – Resposta da amostra de <i>ox.p.Si/MB</i> (a diferentes concentrações de O_2 e intensidade de luminescência normalizada). A curva em azul é uma aproximação exponencial.....	104
Figura 58 – Curva de Stern-Volmer de uma das amostras de <i>ox.p.Si/MB</i> . Intensidade relativa de emissão fotoluminescente vs. pressão parcial relativa de oxigênio.	105
Figura 59 – Espectros de emissão fotoluminescente (intensidade normalizadas) das amostras (a) ativada e (b) não ativada expostas a concentrações de 0, 21 e 100 % de O_2 em N_2 . As amostras foram excitadas com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda.....	106
Figura 60 – Resposta normalizada das amostras (a) ativada e (b) não ativada, a diferentes concentrações de oxigênio. As curvas em vermelho e azul são aproximações linear (para concentrações de 0 a 21% de O_2) e exponencial (para concentrações de 0 a 100% de O_2), respectivamente.	107
Figura 61 – Curvas de Stern-Volmer para as amostras ativada e não ativada. Eixo vertical: intensidade relativa de emissão. Eixo horizontal: pressão parcial relativa de oxigênio.	108
Figura 62 – Resposta temporal do nanocompósito <i>ox.p.Si/MB</i> à modulação dos gases. A amostra foi excitada com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda. O sensor apresentou tempos de resposta e regeneração de 10,6 e 42,3 segundos, respectivamente.....	110
Figura 63 – Gráfico de intensidade de luminescência da amostra ativada em função do tempo. A amostra foi excitada com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda. Nos instantes 0,5 e 2,5 minutos, iniciou-se o fluxo da mistura gasosa com oxigênio (21% e 100% de O_2 para as curvas de cor vermelha e azul, respectivamente). Nos instantes 1,5 e 3,5 minutos iniciou-se o fluxo de N_2 puro, novamente.	111
Figura 64 – Gráfico de intensidade de luminescência da amostra não ativada em função do tempo. A amostra foi excitada com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda. Nos instantes 0,5 e 2,5 minutos, iniciou-se o fluxo da mistura gasosa com oxigênio (21% e 100% de O_2 para as	

curvas de cor vermelha e azul, respectivamente). Nos instantes 1,5 e 3,5 minutos iniciou-se o fluxo de N₂ puro, novamente.111

Figura 65 – Resposta temporal das amostras ativada (curva de cor preta) e não ativada (curva de cor azul) à modulação dos gases.112

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

<i>BCP</i>	<i>2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline</i> – 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina.
<i>CCD</i>	<i>Charge-Coupled Device</i> – Dispositivo de Carga Acoplada.
<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapor Deposition</i> – Deposição por vapor químico.
<i>dp</i>	Profundidade da penetração do campo evanescente.
<i>FET</i>	<i>Field-Effect Transistor</i> – transistor de efeito de campo.
HF	Ácido fluorídrico.
<i>HOMO</i>	<i>High Occupied Molecular Orbital</i> – orbital molecular de mais alta energia ocupado.
<i>IGFET</i>	<i>Insulated Gate Field-Effect Transistor</i> – transistor de efeito de campo de porta isolada.
<i>I</i>	Intensidade de luminescência a uma determinada pressão de oxigênio.
I_l	Intensidade de iluminação (excitação) à <i>PSP</i> .
I_0	Intensidade de luminescência à pressão nula de oxigênio.
I_0	Intensidade de radiação incidente na fibra óptica.
Ir	Irídio.
<i>ITO</i>	<i>Indium tin oxide</i> – óxido de estanho-índio.
$I(z)$	Intensidade do campo evanescente.
k_q	Constante de supressão.
λ	Comprimento de onda.
IBM	Isobutil Metacrilato.
<i>LED</i>	<i>Light Emitting Diode</i> – diodo emissor de luz.

<i>LMB</i>	Forma leuco do Azul de Metileno.
<i>LUMO</i>	<i>Low Unoccupied Molecular Orbital</i> – orbital molecular desocupado de menor energia.
<i>MB</i>	<i>Methylene Blue</i> – Azul de Metileno.
<i>MB+</i>	Cátion Azul de Metileno.
<i>MBH</i>	Forma leuco do Azul de Metileno.
<i>MEMS</i>	<i>Micro ElectroMechanical Systems</i> – sistemas microeletromecânicos e continua só para testar.
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura.
<i>NAD</i>	<i>Nicotinamide Adenine Dinucleotide</i> – Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo ou Dinucleótido de Nicotinamida-Adenina.
<i>NADH</i>	Forma reduzida do Dinucleótido de Nicotinamida-Adenina.
<i>NTC</i>	Nanotubo de Carbono.
<i>NTS</i>	Nanotubo de Silício.
n_1	Índice de refração do núcleo da fibra óptica.
n_2	Índice de refração do revestimento da fibra óptica.
<i>OLED</i>	<i>Organic Light Emitting Diode</i> – diodo orgânico emissor de luz.
<i>ox.p.Si/MB</i>	<i>oxidized porous silicon/Methylene Blue</i> – nanocompósito de silício poroso oxidado e Azul de Metileno.
<i>P</i>	Pressão superficial a um determinado fluxo de ar.
<i>PEDOT</i>	<i>Poly(3,4 ethylenedioxythiophene)</i> – poli(3,4-etilenodioxítiofeno).
<i>ppy</i>	Ânion 2-fenilpiridina.
P_{REF}	Pressão superficial de referência (a fluxo nulo de ar).
<i>PS</i>	<i>Polystyrene</i> – Poliestireno.
<i>PSP</i>	Pressure Sensitive Paint – tinta sensível a pressão.
<i>PSS</i>	<i>Poly(styrene sulfonate)</i> – poliestireno sulfonado.

PtOEP	Octaetilporfirina de platina.
PVC	<i>Poly(vinyl chloride)</i> – Poli(cloreto de vinila).
SAMs	<i>Self-Assembled Monolayers</i> – monocamadas auto-organizadas.
σ	Área de absorção efetiva das moléculas sensíveis nas PSP.
τ	Tempo de vida dos estados energéticos a uma determinada pressão de oxigênio.
τ_0	Tempo de vida dos estados energéticos à pressão nula de oxigênio.
TFEM	Trifluoretil Metacrilato.
TFPM	Tetrafluorpropil Metacrilato.
THF	Tetrahidrofurano.
V_{DS}	Tensão entre dreno e fonte.
V_G	Tensão de porta.
$V_{SAÍDA}$	Tensão de saída do circuito.
WFA	<i>Window Factor Analysis</i> – Análise em fatores de janela.
YSZ	<i>Yttria-Stabilized Zirconia</i> – Zircônia estabilizada por Ítria.
z	Distância perpendicular à interface núcleo-revestimento da fibra óptica.
z	Profundidade nas <i>PSP</i> .

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Objetivos.....	35
1.1.1	Objetivos Específicos.....	36
1.2	Justificativas	36
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	38
2.1	Fotoluminescência	38
2.1.1	Supressão e Intensificação da fotoluminescência pelo oxigênio	42
2.2	Tintas sensíveis a pressão (<i>PSP – Pressure Sensitive Paint</i>)	44
2.2.1	Absorção de luz pelas <i>PSP</i>	49
2.2.2	Modelo cinético das <i>PSP</i>	50
2.3	Propriedades dos materiais utilizados na obtenção de dispositivos do tipo <i>PSP</i> do presente trabalho	53
2.3.1	Matrizes de fixação das moléculas sensíveis	53
2.3.1.1	Filmes Finos de Poliestireno	54
2.3.1.2	Silício Poroso.....	57
2.3.1.2.1	Propriedades ópticas do silício poroso.....	61
2.3.1.2.2	Nanocompósitos baseados em silício poroso	62
2.3.2	Moléculas fotoluminescentes sensíveis ao oxigênio	70
2.3.2.1	Azul de Metileno (<i>MB – Methylene Blue</i>).....	73
2.3.2.1.1	Análises espectroscópicas do Azul de Metileno.....	74
2.3.2.1.2	Adsorção do Azul de Metileno em superfícies organizadas.....	77

2.3.2.1.3	<i>Azul de Metileno em aplicações sensoras</i>	80
2.3.2.2	<u>Platina Octaetilporfirina (PtOEP)</u>	83
2.3.2.2.1	<i>Dispositivos sensores baseados na PtOEP</i>	87
3	MATERIAIS E MÉTODOS	90
3.1	Fabricação dos dispositivos	90
3.1.1	Produção do nanocompósito Si poroso/Azul de Metileno (ox.p.Si/MB)	90
3.1.1.1	<u>Produção dos filmes de silício poroso oxidado</u>	91
3.1.1.2	<u>Deposição do Azul de Metileno</u>	94
3.1.2	Produção dos dispositivos tipo <i>PSP</i> de PtOEP em poliestireno	95
3.1.2.1	<u>Preparação dos substratos de vidro</u>	95
3.1.2.2	<u>Diluição das moléculas de PtOEP no poliestireno</u>	96
3.1.2.3	<u>Deposição da matriz polimérica sobre as lâminas de vidro</u> ...	96
3.2	Caracterização dos dispositivos	96
3.3	Ensaio de sensibilidade dos dispositivos ao oxigênio	97
3.4	Levantamento dos tempos de resposta e regeneração dos dispositivos	99
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	101
4.1	Caracterização dos dispositivos	101
4.2	Sensibilidade dos dispositivos ao oxigênio	103
4.2.1	Sensibilidade do nanocompósito de Si poroso/Azul de Metileno	103
4.2.2	Sensibilidade dos dispositivos <i>PSP</i> de PtOEP em poliestireno	106

4.3	Tempos de resposta e regeneração dos dispositivos sensores	109
4.3.1	Tempos de resposta e regeneração dos nanocompósitos <i>ox.p.Si/MB</i>	109
4.3.2	Tempos de resposta e regeneração dos sensores de PtOEP em Poliestireno	110
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	114
5.1	Conclusões.....	114
5.2	Perspectivas Futuras.....	115
	REFERÊNCIAS.....	116

1 INTRODUÇÃO

O interesse em adaptar a natureza para que o Homem possa tirar dela o maior benefício possível é antigo. O Homem historicamente busca controlar variáveis físicas e químicas para alterar a matéria e as condições ambientais. Para obter controle sobre qualquer grandeza física ou química é necessário conhecer os fenômenos que interferem em seus valores. A eficácia de qualquer sistema de controle começa fundamentalmente pela medição da variável a ser controlada. Em inúmeros processos industriais de manufatura, estudo de materiais e dispositivos, pesquisas em processos biológicos e em outras aplicações, diversas variáveis físicas e químicas precisam ser medidas e controladas. Dentre essas, pode-se mencionar temperatura, vazão, nível, resistividade, pH, concentrações etc. Cada grandeza física pode ser medida por algumas estratégias diferentes, que podem ser escolhidas usando critérios como faixa de valores de medição, condições ambientais, aplicação, entre outros. Além disso, cada estratégia pode usar um ou mais princípios de detecção e transdução. Nesse sentido, a pressão é uma das principais variáveis que o homem deseja controlar em diferentes processos para as mais diversas aplicações.

O conceito de pressão foi estudado inicialmente por Evangelista Torricelli que, através de seus experimentos, percebeu em 1643 que a atmosfera exerce pressão sobre a Terra (FRADEN, 1996). Desde então, diversos estudos foram realizados para conhecer melhor a pressão nos corpos, suas causas e efeitos; estudos esses que resultaram na teoria cinética dos gases, que sugere uma relação linear entre a pressão e a densidade de fluídos compressíveis (FRADEN, 1996). Sobre esse conhecimento, diferentes dispositivos sensores foram desenvolvidos (CHAPMAN; LONG, 1962; CLARK; WISE, 1979; DI GIOVANNI, 1982; TUFTE; PROUD, 1991).

As indústrias aeroespacial e automobilística têm especial interesse na evolução das técnicas de medição de pressão aerodinâmica, existente na superfície de corpos em deslocamento no ar. As medições de pressão superficial também são muito valiosas especificamente no estudo e na identificação de fenômenos como a separação de camadas de borda ou o impacto de ondas de choque sobre as superfícies. Outro

uso crítico das medições de pressão superficial consiste na validação de códigos computacionais. Com o rápido aprimoramento dos métodos computacionais de análise da dinâmica dos fluídos (*CFD – computational fluid dynamics*), a necessidade de dados detalhados e exatos de pressão tem se tornado cada vez mais urgente, a fim de que novos códigos possam ser testados adequadamente antes de serem utilizados nos processos de desenvolvimento. Os métodos convencionais para o estudo do comportamento de peças de aeronaves e carros em túneis de vento utilizam dispositivos discretos que são distribuídos ao longo de uma superfície e fornecem informação da pressão local através de sinais elétricos. Em geral, a exatidão nesses processos de medição é bem conhecida. Contudo, dentre as deficiências dessa tecnologia está, principalmente, a baixa resolução espacial das medições, uma vez que cada sensor distribuído em uma superfície analisada fornece informação da pressão na posição do dispositivo, não permitindo que seja analisado o espaço entre sensores. Dessa forma, é quase impossível instrumentar bordas finas e cantos dos perfis sobre um modelo – freqüentemente áreas de grande interesse. Além disso, para se alcançar uma resolução espacial razoável, é necessário instalar um grande número de dispositivos sobre a superfície do modelo, o que demanda tempo e é extremamente caro por requerer um arranjo de cabos para conectá-los a uma central eletrônica de aquisição das informações de medição. O ar é essencialmente composto por nitrogênio e oxigênio. Dessa forma, duas estratégias podem ser empregadas para medição da pressão dinâmica: uma delas utiliza transdução da força exercida pelo ar sobre a superfície analisada (TRIMMER, 1997 apud LEE et al. 2001); outra utiliza a interação do oxigênio presente no ar, com dispositivos moleculares (BELL et al. 2001; AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; AMAO; TAKEUCHI, 2005; GOUTERMAN, 1997). A seguir são apresentadas algumas técnicas reportadas na literatura quanto à monitoração de pressão e à detecção de oxigênio utilizando estratégias distintas.

A tecnologia de *MEMS (Micro ElectroMechanical Systems* - sistemas microeletromecânicos) vem sendo pesquisada e empregada para medição de pressão nas áreas aeroespacial, automotiva, controle de processos industriais e sistemas de telecomunicações (TRIMMER, 1997 apud LEE et al. 2001). Como exemplo, os microssensores de pressão são usados em medições de nível em tanques, pressão de cilindros e pneus etc. Em aplicações biomecânicas, LEE et al.

(2001) reportaram um sensor *MEMS* flexível encapsulado com propriedades como pouca dependência de temperatura, repetibilidade, baixa histerese etc. No campo da medicina, CHAU e WISE reportaram em (1988) um dispositivo de estado sólido para medição de pressão cardiovascular, pequeno o suficiente para ser utilizado em um cateter. Outra alternativa para transdutores de pressão em microcavidades foi reportada por LIU et al. (1993). Porém, esses dispositivos empregam o princípio de transdução elétrica em elementos piezelétricos e são tecnologias aplicadas à microeletrônica embarcada.

Esses dispositivos *MEMS* têm sido empregados para medições de pressão, mas não atendem à pretensão de efetuar monitoramento sem a necessidade de se usar cabos elétricos. A alternativa para esse anseio tecnológico é o desenvolvimento de sensores ópticos. No campo da medição de pressão, diversos dispositivos ópticos têm sido reportados. XU, et al. publicou em (1993) e (1996) o desenvolvimento de um dispositivo utilizando fibra óptica para monitoramento de altas pressões. Contudo seus dispositivos empregavam uma espécie de casulo para o elemento sensor. Em seu segundo trabalho aqui citado, uma bolha de vidro foi utilizada para selar a pressão interna à qual o elemento sensor estaria exposto. Essa tecnologia é completamente inviável para aplicações em um arranjo com alta resolução espacial, uma vez que a pressão detectada seria característica de toda a região ao redor da bolha. Também foram reportados dispositivos *MEMS* funcionalizados em um arranjo sensor óptico como em (ABEYSINGHE et al., 2001) onde a estrutura *MEMS* utilizando um diafragma de silício foi fabricada diretamente sobre a extremidade de uma fibra óptica. Seu princípio de medição emprega a técnica de interferometria. Outro dispositivo que utiliza a mesma técnica de medição foi desenvolvido por WAGNER; FRANKENBERGER e DEIMEL (1993). O sensor foi construído sobre uma lâmina de silício e utiliza uma membrana sensível sobre um guia de onda. Seu diagrama esquemático pode ser visto na Figura 1. Nesta estrutura, foi fabricado um fotodiodo acoplado a um guia de onda bifurcado. Parte da onda emitida é conduzida sob a interação da membrana sensível exposta à pressão. Outra parte da energia emitida percorre o trecho do guia de onda que não sofre interação devido à membrana sensível. São feitas medições das polarizações TE e TM do sinal levado à extremidade em formato de Y da estrutura.

Figura 1 – Interferômetro e fotodiodo integrados (WAGNER; FRANKENBERGER; DEIMEL, 1993).

Esses sensores ainda não são capazes de atender à pretensão de efetuar medição com alta resolução espacial, devido ao fato de se tratarem de dispositivos discretos e requererem a distribuição espacial das estruturas e de um conjunto de fibras ópticas em uma hipotética aplicação para medições em túneis de vento.

Alguns pesquisadores vêm publicando estudos de desenvolvimento de sensores ópticos de oxigênio com potencial para serem empregados em aplicações de medição indireta de pressão de ar. Têm sido reportados sensores de oxigênio pela variação da resistividade elétrica de materiais por interação com o gás. Em (IZU et al. 2004) foi apresentado um sensor resistivo para oxigênio baseado em filme de óxido de cério com curto tempo de resposta. No entanto, esse dispositivo trabalha a altas temperaturas, acima de 1000 K. A produção de sensores de oxigênio resistivos com pouca dependência da temperatura apresenta diversas complicações e exigem um tratamento e técnicas sofisticadas de produção dos dispositivos. Algumas das dificuldades na obtenção de sensores com pouca dependência da temperatura foi reportada em (MOOS et al., 2003). Esses sensores que trabalham com transdução elétrica, têm sua aplicação no campo da indústria automobilística para medição da concentração de oxigênio no interior de câmaras de combustão dos motores convencionais, sendo inviáveis para medições de pressão em túneis de vento.

Alternativas para detecção de oxigênio utilizando dispositivos eletrônicos foram reportadas a mais de vinte anos, como o sensor publicado por MIYAHARA; TSUKADA e MIYAGI (1988), onde foi depositada uma fina camada de zircônia estabilizada por ítria (YSZ – *Yttria-Stabilized Zirconia*) sobre o isolante de um transistor de efeito de campo (FET – *Field-Effect Transistor*) de porta isolada (IGFET – *Insulated Gate Field-Effect Transistor*). A estrutura produzida por métodos de deposição utilizando plasma é apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura IGFET sensível a oxigênio. (MIYAHARA; TSUKADA; MIYAGI, 1988).

Esse dispositivo trouxe uma nova possibilidade de operação à temperatura ambiente. O princípio de funcionamento está baseado na mudança do potencial na interface Pt-YSZ com a variação da pressão parcial de oxigênio à qual o dispositivo está exposto (MIYAHARA; TSUKADA; MIYAGI, 1988), levando a uma mudança na tensão de porta do dispositivo que pode ser medida através de um circuito como o apresentado pelo autor e que pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 – Diagrama esquemático do circuito de medição para o sensor IGFET (MIYAHARA; TSUKADA; MIYAGI, 1988).

Foram realizados ensaios com diversos gases e o dispositivo apresentou boa seletividade e sensibilidade. No entanto, o alto tempo de resposta, entre 40 e 60 minutos, são desvantagens representativas do sistema desenvolvido.

No campo de dispositivos ópticos, é também reportado o desenvolvimento de sensores de oxigênio diluído em água utilizando complexos organometálicos como o de Rutênio (CAMPBELL; UTTAMCHANDANI, 2004; GUO et al., 2008). Em (CAMPBELL; UTTAMCHANDANI, 2004) foram realizadas medições de fluorometria por modulação de fase. Um sensor de fibra óptica para oxigênio foi desenvolvido baseado em tecnologia de imobilização sol-gel das moléculas sensíveis. O tempo de vida fluorescente do complexo de Ru(II) é modulado à presença de oxigênio dissolvido. Essa variação é mensurada através de técnicas de modulação de fase, onde se mede o deslocamento da fase na emissão fluorescente da molécula sensível como função da concentração de oxigênio. Com um sinal senoidal de excitação, uma fluorescência produzida será modulada à mesma frequência, porém com um deslocamento no tempo em relação ao sinal de excitação. A relação entre o tempo de vida, τ , e o ângulo de fase, θ , para um decaimento exponencial simples é dado por:

$$\tan \theta = 2\pi f \tau \quad (1)$$

Onde f é a frequência de modulação. A melhor frequência, que maximiza a sensibilidade, geralmente é encontrada ajustando a frequência de tal forma que o deslocamento entre os extremos (0 e 100% de O₂) é maximizado.

Figura 4 – Ilustração do deslocamento de fase na emissão fluorescente (CAMPBELL; UTTAMCHANDANI, 2004).

Em (CAMPBELL; UTTAMCHANDANI, 2004) foi usado um arranjo semelhante ao publicado anteriormente em (McCULLOCH; UTTAMCHANDANI, 1997), onde um feixe luminoso passa por um modulador optoacústico (célula de Bragg). Uma porção unidifratada do feixe foi focalizada na entrada do sensor de fibra óptica. O sinal de excitação modulado foi visualizado em um osciloscópio para que fosse ajustada a frequência otimizada, dado o deslocamento que seria obtido como resultado dos ensaios. A fluorescência produzida pelo revestimento a base de sol-gel dopado na ponta da fibra óptica era filtrada e enviada a um sistema de detecção que, empregando um amplificador de sincronismo, permitia que fosse determinada a defasagem entre o sinal de excitação e o sinal de emissão fluorescente. Um diagrama esquemático do arranjo experimental empregado é apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Arranjo experimental do sensor de oxigênio diluído em água (CAMPBELL; UTTAMCHANDANI, 2004).

Foi reportado por Cao e Duan, em (2006), um sensor de oxigênio constituído por um dispositivo que empregou Azul de Metileno como molécula sensível. Foi desenvolvido um sistema que detecta variações no campo evanescente de fibras ópticas provocadas pela interação do *MB* com o oxigênio. O dispositivo sensor foi construído com um trecho de fibra óptica cuja área central teve seu revestimento removido e substituído por um filme polimérico poroso transparente contendo as moléculas sensíveis. A desvantagem desse tipo de sensor é que, embora permita a medição da concentração de oxigênio, a técnica empregada não permite seu uso como sensor aplicado como revestimento de modelos em túneis de vento, pois o princípio de medição baseia-se no monitoramento do campo evanescente da luz em fibras ópticas, o que, em tais aplicações, não poderia ser detectado. O princípio de funcionamento é explicado em (CAO; DUAN, 2005), onde o sistema foi empregado para detecção de amônia utilizando outra molécula corante. Em resumo, as moléculas de oxigênio interagem com o Azul de Metileno imobilizado resultando em mudanças nos espectros de emissão ou absorbância, que são monitorados por um módulo detector através da fibra óptica ou de um guia de onda planar. Um feixe de luz é enviado por uma extremidade da fibra óptica que está inserida em uma câmara onde a parte revestida pela matriz polimérica está exposta à atmosfera analisada com variação da concentração de oxigênio (Figura 6).

Figura 6 – Diagrama do arranjo experimental do sensor de oxigênio por campo evanescente em fibra óptica. (CAO; DUAN, 2006).

Quando o feixe de luz se propaga ao longo da fibra óptica, o campo eletromagnético da luz não cai bruscamente a zero na interface núcleo-revestimento. Ao contrário, a sobreposição do feixe que entra e do feixe refletido internamente leva a um campo que penetra no meio próximo ao núcleo. Esse campo eletromagnético, chamado de campo evanescente, não se propaga no segundo meio e sua intensidade $I(z)$ decai exponencialmente com a distância z perpendicular à interface, como mostra a equação (2):

$$I(z) = I_0 \exp\left(-z/d_p\right) \quad (2)$$

Onde I_0 é a intensidade da radiação incidente. A profundidade da penetração d_p do campo evanescente está relacionada com o ângulo de incidência à interface θ , os índices de refração do núcleo n_1 e do revestimento n_2 e do comprimento de onda da radiação λ como segue:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad (3)$$

O campo evanescente pode interagir com o material corante contido no revestimento. Esse mecanismo pode ser empregado em um sistema mais elaborado para constituir um sensor de oxigênio gasoso. Nesse tipo de sensor, os parâmetros medidos são a intensidade da luz carregada pela fibra que é modulada pela mudança no espectro de absorção do Azul de Metileno.

A interação do oxigênio molecular com diversas moléculas já é conhecida. De fato sabe-se que ele é um elemento supressor de estados excitados em moléculas luminescentes (SCHWEITZER; SCHMIDT, 2003). A molécula de oxigênio tem a rara característica de possuir estado fundamental tripleto e um par de estados excitados singletos a apenas 1,0 eV acima do seu estado fundamental tripleto (BELL et al., 2001; SCHWEITZER; SCHMIDT, 2003). Essa característica faz do oxigênio um extraordinário supressor de luminescência. Diversos dispositivos utilizam essa propriedade como princípio de operação e, recentemente, têm sido reportados vários métodos ópticos de medição da permeabilidade de oxigênio através de filmes

poliméricos (BOWYER; XU; DEMAS, 2004; RHARBI; YEKTA; WINNIK, 1999). PÉREZ-ORTÍZ et al. (2007) apresentam um arranjo estratégico para determinação da permeabilidade de lentes de contato ao oxigênio utilizando um complexo de Ru(II). Para essas moléculas, o oxigênio tem o efeito de atenuador da intensidade de emissão luminescente. Foram realizadas medições de luminescência sensível a fase por meio de um sistema de luminescência de duplo canal de fibra óptica.

O sistema empregado consiste de uma câmara de alumínio fechada e dentro de uma célula de fluxo de aço inoxidável com controle de temperatura (Figura 7). A parte inferior da câmara é feita de um disco de vidro óptico onde uma membrana circular sensível a oxigênio (produzida usando o corante tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)rutênio(II)) foi colocada separada das lentes de contato por um espaço cilíndrico, cuja parte superior possui uma concavidade esférica no topo para posicionar as lentes. O espaçador e o disco de vidro são selados com adesivo para evitar uma difusão descontrolada de oxigênio no interior da câmara de gás.

Figura 7 – Vista em corte da câmara utilizada para medição da permeabilidade de lentes de contato ao oxigênio (PÉREZ-ORTÍZ et al., 2007).

Com a injeção da mistura gasosa na parte superior, a lente de contato permeável a oxigênio permite a passagem do gás para o espaço cilíndrico acima da membrana sensível. O gás interage com o composto de Ru(II) contido na membrana e essa, como consequência dessa interação, reduz sua intensidade luminescente que é detectada através da fibra óptica que envia o sinal luminoso a um foto receptor. O filme, como utilizado nesse sensor (que é uma alternativa de dispositivos ópticos mais próxima do objetivo desse trabalho) pode ser empregado sobre a superfície de

um veículo modelo como revestimento para análise da pressão aerodinâmica. Nesse sentido, tem sido reportada uma nova alternativa de dispositivos sensores de pressão através da determinação da pressão parcial de superfície do oxigênio, contido no ar. Esses dispositivos são constituídos de materiais fotoluminescentes, comumente complexos organometálicos, que têm sua intensidade de emissão luminescente modulada pela concentração do oxigênio gasoso que interage com a molécula sensível (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; AMAO; TAKEUCHI, 2005; BELL et al., 2001).

Como mencionado anteriormente, dentre as deficiências dos métodos convencionais para a medição de pressão superficial, que utiliza uma distribuição de dispositivos discretos, está a impossibilidade de se obter a informação da pressão distribuída ao longo de toda a superfície (baixa resolução espacial), além de fazer uso de cabeamento. Para tentar resolver essa problemática, diversos estudos vêm sendo realizados com o intuito de desenvolver dispositivos capazes de informar a pressão dinâmica de superfícies com alta resolução espacial e sem a necessidade de transdução elétrica. Seguindo essa tendência, os sensores ópticos vêm sendo desenvolvidos baseados em diversas tecnologias e alguns estudos têm sido realizados dedicados especificamente à medição de pressão utilizando materiais luminescentes (ACOSTA et al., 2008; AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; AMAO; TAKEUCHI, 2005; CARRAWAY et al., 1991).

A capacidade de determinar instantaneamente a distribuição bidimensional de pressão sobre a superfície de um modelo em ambientes de teste como túnel de vento ou turbinas mecânicas através da aplicação de um revestimento sensível a pressão (*PSP - Pressure Sensitive Paint* – Tinta Sensível a Pressão) é um grande desafio no campo das técnicas de medição de pressão na aerodinâmica. A *PSP* é um sensor óptico baseado na variação da luminescência de moléculas corantes contidas no revestimento na presença do gás oxigênio. A concentração do gás, por sua vez, é proporcional à pressão na superfície do sensor, sendo assim possível sua aplicação em medições aerodinâmicas (BELL et al., 2001; ENGLER; KLEIN, 2000; GOUTERMAN, 1997; WOLFBEIS, 2000). A literatura reporta dispositivos tipo *PSP* compostos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (pireno, derivados de pireno etc.), complexos de metais de transição (rutênio(II), ósmio(II), irídio(III) etc.) e porfirinas metálicas (platina(II), paládio(II) etc.) imobilizadas em filmes de polímeros

permeáveis a oxigênio (silicone, poliestireno, polímero fluorado (ou fluorítico), derivados de celulose etc.) (BELL et al., 2001; AMAO; TAKEUCHI, 2005). A sensibilidade dos dispositivos do tipo *PSP* depende da interação do gás de oxigênio com as moléculas corantes e da permeabilidade do substrato hospedeiro às moléculas de oxigênio (AMAO; TAKEUCHI, 2005; GOUTERMAN, 1997). Devido à influência do substrato hospedeiro nos resultados de sensibilidade dos dispositivos do tipo *PSP*, sua escolha tem grande importância no processo de fabricação. Nesse sentido, foi reportada a utilização de vários polímeros orgânicos, organo-silicatos (AMAO; TAKEUCHI, 2005) e polímeros fluorados (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001) como substratos para a fabricação deste tipo de dispositivos.

Alguns dispositivos do tipo *PSP* foram fabricados através da adsorção das moléculas corantes em substratos de estado sólido como o óxido anódino de alumínio (AMAO; TAKEUCHI, 2005). Nesse cenário, o presente trabalho apresenta o desenvolvimento de sensores tipo *PSP* utilizando substratos de estado sólido de silício poroso oxidado, funcionalizado com moléculas de Azul de Metileno, e de poliestireno, funcionalizado com moléculas de Octaetilporfirina de Platina.

Em (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; AMAO; TAKEUCHI, 2005; CARRAWAY et al., 1991) foram realizados ensaios de caracterização dos dispositivos por fotoluminescência quando estes foram expostos a ambientes com diferentes pressões parciais estáticas de oxigênio, semelhante aos ensaios de sensibilidade realizados neste trabalho. De maneira semelhante, o presente trabalho traz a contribuição da caracterização dos dispositivos de silício poroso oxidado funcionalizado com Azul de Metileno, além de reportar a sensibilidade da estrutura PtOEP/Poliestireno obtida através de processos simples de fabricação utilizando materiais disponíveis comercialmente.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de dispositivos para monitoração de pressão dinâmica. O princípio de funcionamento do dispositivo é baseado na detecção de pressão parcial de oxigênio por meio de processos de

emissão fotoluminescente de moléculas de Azul de Metileno e Octaetilporfirina de Platina. A concentração de oxigênio na superfície sensível depende da pressão de superfície, desta forma, monitorando a fotoluminescência dos dispositivos submetidos a diferentes fluxos de ar, é possível determinar a pressão local do meio. No presente trabalho, devido a limitações das condições de ensaios nos laboratórios disponíveis, os mesmos foram realizados variando a concentração de oxigênio em gás de carga (nitrogênio) em câmara de leve fluxo contínuo, a fim de analisar a sensibilidade dos filmes finos de poliestireno contendo moléculas sensíveis de Platina Octaetilporfirina e de Silício poroso oxidado contendo Azul de Metileno.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Produção de filmes de silício poroso oxidado sobre lâminas de silício cristalino.
- Adsorção das moléculas de Azul de Metileno sobre o filme de silício poroso oxidado para produção dos nanocompósitos *ox.p.Si/MB*.
- Produção das soluções poliméricas (Platina Octaetilporfirina em poliestireno) e deposição das mesmas, obtendo filmes finos sensíveis a pressão sobre lâminas de vidro.
- Realização dos ensaios de caracterização dos dispositivos pela técnica de fotoluminescência a fim de verificar a eficácia do processo de produção dos sensores.
- Realização dos ensaios de sensibilidade dos dispositivos ao oxigênio gasoso.

1.2 Justificativas

A medição da distribuição de pressão em superfícies é de fundamental importância nos estudos aerodinâmicos experimentais no desenvolvimento nos campos de aviação, aeroespacial, automotivo etc. Os métodos convencionais baseados em

transdutores e dispositivos discretos apresentam uma grande limitação, pois provêm informações de pressões apenas em pontos discretos sobre uma superfície. Pesquisas recentes têm apresentado as *PSP* como dispositivos sensores com a promessa de revolucionar o campo de medições aerodinâmicas por prover informação de pressão simultaneamente sobre uma superfície inteira com resolução espacial muito alta (AMAO; TAKEUCHI, 2005; KHALIL et al., 2004; ZELELOW et al., 2003).

O principal desafio dessas pesquisas é o desenvolvimento de um filme (*PSP*) sensível ao oxigênio que possa ser aplicado em sistemas de controle aerodinâmico com elevada exatidão local sem a necessidade da instalação de uma matriz de sensores na superfície do sistema. Neste contexto, o presente trabalho apresenta uma alternativa de desenvolvimento de micro sensores discretos que empregam o mesmo princípio de funcionamento das *PSP* e permite caracterizar compostos moleculares sensíveis ao oxigênio, utilizando uma matriz hospedeira de fabricação simples, de baixo custo e que, especialmente no caso dos nanocompósitos de sílcio poroso/Azul de Metileno, pode vir a ser facilmente implementada em circuitos integrados para outras aplicações. O desenvolvimento deste tipo de filmes, através do estudo do comportamento da emissão fotoluminescente das moléculas sensíveis em interação com o oxigênio, está inserido no contexto do desenvolvimento tecnológico na área de sensores e do estudo de dispositivos moleculares, que é assunto de relevância científica na área de fotônica e eletrônica molecular. O presente trabalho visa trazer contribuições para caracterizações destes filmes através de um sistema relativamente simples, além de reportar a fabricação de sensores que utilizam a filosofia das *PSP* e a tecnologia de sílcio poroso, já trabalhada em nosso grupo de pesquisa.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A proposta do presente trabalho, como mencionado anteriormente, é a aplicação de estruturas de nanocompósitos de Si poroso/Azul de Metileno e filmes finos poliméricos na monitoração de pressão, por meio da interação destes com o oxigênio do ar, modulando a emissão fotoluminescente da estrutura que constitui um dispositivo do tipo *PSP*. Nesse sentido, este capítulo apresenta brevemente os conceitos envolvidos e as propriedades físicas e químicas das moléculas de Azul de Metileno (*MB*) e Platina Octaetilporfirina (*PtOEP*), bem como dos filmes de silício poroso e poliestireno, discutindo-se suas aplicações em sensores químicos.

2.1 Fotoluminescência

A luminescência é a emissão espontânea de luz, produzida em certas moléculas durante o retorno à sua condição energética original, após excitação de elétrons nos estados energéticos fundamentais, levando-os a estados energéticos superiores. Assim, quando a molécula excitada retorna ao seu estado fundamental, ela luminesce – emite luz (AMAO; TAKEUCHI, 2005; RONDA, 2008). Os materiais luminescentes mais comuns são compostos por uma matriz hospedeira normalmente dopada intencionalmente com baixas concentrações de impurezas (RONDA, 2008). A energia de excitação para a luminescência normalmente é absorvida diretamente pela rede hospedeira ou pelas impurezas adicionadas. Quando a emissão desejada ocorre diretamente pelas impurezas, estas, normalmente de caráter iônico, são chamadas de íons ativadores. Quando esses íons ativadores apresentam fraca absorção de energia, um segundo tipo de impureza pode ser adicionado e, neste caso, são chamados de sensibilizadores que absorvem a energia e a transfere aos ativadores (Figura 8). Muitas vezes, o comprimento de onda da luz emitida pode ser determinado pela escolha dos íons dopantes em uma mesma matriz hospedeira (RONDA, 2008).

Figura 8 – Material luminescente contendo íons ativadores e sensibilizadores (RONDA, 2008).

As luminescências recebem nome de acordo com o tipo de energia de excitação. Se a energia de excitação for de origem luminosa, dá-se o nome de fotoluminescência. Os processos físicos da luminescência são mais bem compreendidos com o auxílio do diagrama Jablonsky (Figura 9), que representa as energias dos diferentes estados excitados de uma molécula fotoluminescente por sua altura em relação ao estado fundamental, S_0 .

Figura 9 – Diagrama Jablonsky. Os processos de transições eletrônicas “verticais” terminados com S ocorrem entre estados singlete e os terminados com T envolvem o estado tripleto; os processos iniciados com E trata-se de emissão e os iniciados com Q tratam-se de supressão (transições que envolvem saltos em estados intermediários – criados pelo elemento supressor – na banda proibida da molécula, onde há apenas a emissão de fônons – relaxação vibracional entre estados eletrônicos) (BELL et al., 2001).

O diagrama é dividido lateralmente em sistemas singleto (estados eletrônicos S_0 , S_1 , S_2 etc.) e tripleto (estados eletrônicos T_1 , T_2 , T_3 etc.). O estado fundamental da molécula é singleto e por isso não há estado eletrônico T_0 . Em cada estado eletrônico, a molécula tem seus elétrons arranjados em uma combinação diferente de orientações de orbitais disponíveis e *spin* – este último é que distingue estados singleto e tripleto. O diagrama Jablonsky também mostra os níveis de energia dos vários modos vibracionais de cada estado eletrônico.

Cada processo ilustrado na Figura 9 ocorre a uma taxa k (de primeira ordem) para uma amostra. Essa taxa é proporcional ao número (n) de moléculas no referido estado num determinado instante (equação (4)).

$$\frac{dn}{dt} = -kn \quad (4)$$

Quando aplicado a uma única molécula, k representa a probabilidade de ocorrência do processo por unidade de tempo. A constante dada por $1/k$ é conhecida como tempo de vida intrínseco do processo que não deve ser confundido com o tempo de emissão observado ou o tempo de vida do estado observado em uma emissão (BELL et al., 2001; LIU; SULLIVAN, 2005).

Assim, em S_1 podem ocorrer os seguintes processos de transição:

- ES – Decaimento fluorescente (fluorescência). Transição radiativa para S_0 . ($k_{ES} = 10^6 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$)
- IS – Transição (conversão) interna (não radiativa). Devido à grande largura da banda proibida entre S_1 e S_0 , este processo é muito menor que a conversão interna de S_2 para S_1 ($k_{IS} = 10^5 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$)
- QS – Supressão (*quenching*). Transição para S_0 devido a colisão com moléculas supressoras, como o oxigênio e pode variar muito ($k_{QS} = \kappa_{QS}[O_2] = 0 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$). Neste caso, a constante de proporcionalidade κ é chamada de taxa de supressão bimolecular.

- ST – Passagem entre sistemas de singleto para tripleto. Em algumas moléculas luminescentes (como a PtOEP) este processo pode ser extremamente rápido ($k_{ST} = 10^4 \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$).

No primeiro estado tripleto T_1 ainda podem ocorrer:

- ET – Emissão fosforescente. Transição radiativa entre sistemas para o estado S_0 . Este processo é proibido por *spin* pelo princípio de exclusão de Paulin. Dessa forma, é extremamente lento ($k_{ET} = 10^{-2} \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$). Devido à energia do estado T_1 ser menor que de S_1 , o comprimento de onda de emissão fosforescente é maior que o da fluorescência (BELL et al., 2001).
- IT – Passagem de sistema tripleto para singleto (S_0) ($k_{IT} = 10^1 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$).
- QT – Supressão a S_0 , como QS ($k_{QT} = \kappa_{QT}[O_2] = 0 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$).
- TS – Passagem (retorno) entre sistemas de T_1 a S_1 . Devido à maior energia do estado S_1 , o processo normalmente é termicamente ativado – a molécula necessita receber energia para excitar o elétron armadilhado em T_1 de volta a S_1 . Sua taxa depende da diferença de energia entre os estados e da temperatura, segundo a relação de Arrhenius: $k_{TS} = A_{TS} \exp(-\Delta E_{TS}/RT)$, onde $A_{TS} = k_{ST}/3$, ΔE_{TS} é a diferença de energia entre T_1 e S_1 e $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (BELL et al., 2001; LIU; SULLIVAN, 2005).

A fotoluminescência pode ser classificada como fluorescência e fosforescência. A primeira é uma emissão de curta duração a partir do retorno de elétrons de um estado singleto excitado ao estado fundamental (singleto – elétrons com *spin* complementar). A transição do estado singleto excitado (S_1) ao estado singleto fundamental (S_0) tem alta probabilidade de ocorrer por não envolver mudança de *spin*, e o tempo de decaimento fluorescente é normalmente muito pequeno (10^{-9} a 10^{-7} segundos, da mesma ordem do tempo de vida do estado excitado singleto). Já a fosforescência envolve uma mudança no *spin* do elétron e, então, a transição do estado excitado tripleto (T_1) ao estado fundamental singleto (S_0) tem baixa probabilidade de ocorrência e sua emissão tem duração longa – em torno de 10^{-5} a 10 segundos e, algumas vezes, podendo chegar a horas (AMAO; TAKEUCHI, 2005; RONDA, 2008).

Em ambos os casos (fluorescência e fosforescência), como mostra a Figura 10, a transição ocorre algum tempo depois da excitação, quando a molécula relaxa e o elétron libera, em forma de fônons, parte da energia absorvida (termalização ou relaxação vibracional) e decai a um estado excitado de energia inferior, antes do decaimento radiativo. Dessa forma, na transição luminescente, o elétron libera fótons com energia inferior à de excitação, ou seja, o comprimento de onda da luz emitida é maior que o da luz utilizada para excitar a molécula. A esse fenômeno é dado o nome de efeito Stokes ou deslocamento de Stokes (AMAO; TAKEUCHI, 2005; CARRAWAY et al., 1991; LUCENA et al., 2004; RONDA, 2008).

Figura 10 – Processos em fotoluminescência: (1) excitação de elétrons no estado fundamental, (2) termalização e (3) emissão fotoluminescente com energia inferior à de excitação ($h\nu_{EM} < h\nu_{EXC}$) – Efeito Stokes.

2.1.1 Supressão e Intensificação da fotoluminescência pelo oxigênio

A emissão fotoluminescente pode ser reduzida ou extinta por interações moleculares que provoquem a degeneração dos estados energéticos da molécula ou crie estados intermediários fornecendo caminhos alternativos para o decaimento não radiativo de elétrons na banda proibida, fazendo com que esses emitam a energia absorvida na forma de fônons. A esse efeito dá-se o nome de supressão de luminescência, fenômeno observado na interação das moléculas de Octaetilporfirina de Platina (aqui

estudadas) com o oxigênio molecular. O elemento que interage com a molécula fotoluminescente e provoca a supressão é chamado de supressor.

A supressão da emissão fotoluminescente de uma molécula por interação com o oxigênio ocorre devido à transferência de carga do estado excitado da molécula para o oxigênio em estado fundamental tripleto (FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ et al., 2007). O oxigênio possui ainda um par de estados excitados singleto apenas 1,0 eV acima de seu estado fundamental tripleto (BELL et al., 2001; SCHWEITZER; SCHMIDT, 2003), características que tornam o oxigênio um excelente supressor de luminescência, propriedade aproveitada para a sensibilidade dos dispositivos *PSP*.

Devido ao fato de que os estado tripleto das moléculas possuem maiores tempos de vida, elas estão mais suscetíveis a interações com outras moléculas (AMAO; TAKEUCHI, 2005; RONDA, 2008). Dessa forma, se a molécula fotoluminescente for inserida em um ambiente com O₂ e for sensível a ele, haverá grande probabilidade de interação, provocando supressão da fotoluminescência pelo oxigênio.

Outro fenômeno que pode ainda ser observado em alguns dispositivos moleculares é o aumento da fotoluminescência por interação com outros elementos. Isso ocorre quando, por exemplo, o elemento que interage com a molécula cria estados estacionários com níveis energéticos menores que o *HOMO* (*High Occupied Molecular Orbital* – orbital molecular ocupado de mais alta energia) original da molécula. Como esse estado criado pela reação é devido à sobreposição de orbitais dos reagentes, são criados também estados excitados permitidos em energias maiores que o *LUMO* (*Low Unoccupied Molecular Orbital* – orbital molecular desocupado de menor energia) original da molécula. Isso provoca um aumento no rendimento quântico de fotoluminescência (razão entre os fótons incidentes que provocam fotoluminescência e os fótons totais incidentes), pois o sistema passa a ter transições permitidas $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ etc. Neste caso, pode-se perceber um aumento na emissão em energias maiores no espectro de fotoluminescência da estrutura.

Acosta, em (2009), propôs também outro possível fenômeno de intensificação da luminescência na interação do Azul de Metileno (depositado em silício poroso) com butanol. Seus resultados (Figura 11) mostraram um deslocamento do pico de emissão fotoluminescente da estrutura para energias maiores, sugerindo que as moléculas desses gases polares (de elevado momento dipolar, cerca de 1,7 Debyes)

tenham imposto forças de atração sobre os elétrons π das moléculas de Azul de Metileno, localizando-os, e aumentando, assim, a distância entre o *HOMO* e o *LUMO* da molécula fotoluminescente.

Figura 11 – Espectro de emissão fotoluminescente de estrutura de Si poroso e Azul de Metileno (a) no vácuo e (b) em butanol. As linhas seccionadas verdes estão sobre os comprimentos de onda de maior emissão.

Os resultados apresentados por ACOSTA em (2009) sugerem ainda outro tipo de interação do Azul de Metileno com o oxigênio: a blindagem da molécula fotoluminescente em relação à sua matriz hospedeira, eliminando estados intermediários na banda proibida. Tais armadilhas poderiam ser criadas devido à interação da molécula com o Si poroso.

A esses processos sensíveis de aumento da intensidade de emissão fotoluminescente devido à interação com outras substâncias, denominamos intensificação de luminescência.

2.2 Tintas sensíveis a pressão (*PSP – Pressure Sensitive Paint*)

As *PSP* são dispositivos sensores que se baseiam no princípio de que a concentração de oxigênio no interior de filmes poliméricos (ou no espaço de

interação de moléculas sensíveis depositadas sobre uma superfície) reflete a pressão parcial de oxigênio sobre o filme (ou superfície de adsorção) (ZELELOW et al., 2003; BELL et al., 2001), cujo método óptico de medição de pressão superficial é baseado na supressão (AMAO; TAKEUCHI, 2005, CARRAWAY et al., 1991) ou na intensificação de luminescência pelo oxigênio (ACOSTA, 2009). As técnicas de medição de pressão de superfície baseadas nas *PSP* utilizam revestimentos luminescentes que são depositados na superfície dos modelos analisados. Essa técnica já vem sendo utilizada para a medição de pressão em superfícies de aeronaves em túneis de vento em um arranjo relativamente simples (Figura 12) e de custo efetivo inferior ao que emprega centenas ou milhares de dispositivos de medição de pressão distribuídos discretamente sobre a superfície do modelo (BELL et al., 2001; KOSE, 2005).

Figura 12 – Arranjo para medição de pressão aerodinâmica em modelos em túnel de vento utilizando as *PSP*. (KOSE, 2005)

Nesse arranjo, toda a superfície do modelo é revestida com o filme sensível (*PSP*). Os dispositivos do tipo *PSP*, no entanto, podem ser aplicados para a medição de

pressão nas mais variadas situações e, de um modo geral, são constituídos por um substrato hospedeiro para moléculas fotoluminescentes sensíveis ao oxigênio. Quando submetidos a ambientes com variadas concentrações de oxigênio, observam-se variações nas emissões fotoluminescentes devidas às interações entre a molécula sensível e as moléculas do gás. Existe uma dependência da permeabilidade da matriz hospedeira ao oxigênio (na imensa maior parte das vezes, o elemento supressor). O funcionamento dos dispositivos *PSP* está baseado na difusão do oxigênio. Se a supressão da luminescência for devida à difusão completa, então as intensidades de luminescência estão relacionadas à concentração do supressor pela equação de Stern-Volmer – Equação (5) (AMAO; TAKEUCHI, 2005; CARRAWAY et al., 1991; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ et al., 2007).

$$I_0/I = \tau_0/\tau = 1 + k_{QT}\tau_0[O_2] = 1 + K_{SV}[O_2] \quad (5)$$

Onde I_0 e I são as intensidades de luminescência τ_0 e τ são os tempos de vida dos estados à ausência de oxigênio e à concentração $[O_2]$ normalizada de oxigênio, respectivamente. A concentração normalizada de oxigênio também é comumente encontrada em termos da pressão parcial normalizada P/P_0 , onde P é a pressão parcial de oxigênio e P_0 é a pressão total à qual a *PSP* está exposta. A constante de Stern-Volmer ($K_{SV} = K_{QT}\tau_0$) é dependente das constantes físicas do sistema e, sob condições experimentais definidas (principalmente temperatura invariável durante as medições), pode ser considerada constante (BELL et al., 2001).

Através da equação (5), é possível fazer medições dos tempos de vida ou das intensidades de luminescência e então relacionar essas medições às concentrações de oxigênio (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; AMAO; TAKEUCHI, 2005). Assim, o princípio dos sensores ópticos de oxigênio pode ser aplicado para medir a pressão no ar, porque a concentração de oxigênio no ar é proporcional à pressão. Do ponto de vista de aplicação de sensores ópticos, o fato mais interessante é que os estados singleto e tripleto podem ser desativados por processos supressão.

A aproximação da intensidade de luminescência das *PSP* foi modelada com base na equação de Stern-Volmer. Contudo, I_0 não é obtido normalmente nos túneis de

vento, por exemplo, pois seria necessário atingir vácuo zero, o que não é tecnologicamente possível. Dessa forma, as relações usam valores referenciais de intensidade de luminescência e pressão. Normalmente é considerada pressão de referência a barométrica local (P_{REF}) e o valor de intensidade de referência de luminescência (I_{REF}) é determinado para cada ponto sobre o modelo no túnel de vento para cada ângulo de ataque. Dessa forma, levantando o valor de intensidade luminescente I para um determinado fluxo de ar, a pressão P para esse fluxo pode ser obtida a partir da expressão:

$$I_0/I = A + B \cdot P/P_0 = I_{REF}/I = A + B \cdot P/P_{REF} \quad (6)$$

Onde $A = \frac{k_{ET} + k_{IT}(T)}{k_{ET} + k_{IT}(T_0) + k_{QT}(P_0, T_0)}$ e $B = \frac{k_{QT}(P_0, T)}{k_{ET} + k_{IT}(T_0) + k_{QT}(P_0, T_0)}$, sendo

T a temperatura, são determinados pela curva I_{REF}/I versus P/P_{REF} . A e B são chamados coeficientes de Stern-Volmer (diferentes da constante de Stern-Volmer da equação (5)). A equação (6) é fundamental na determinação da pressão de oxigênio pelas *PSP* (AMAO; TAKEUCHI, 2005).

Essas equações mostram que as *PSP*, assim como qualquer dispositivo fotoluminescente, têm grande dependência da temperatura. Contudo, não será aprofundada essa dependência nesta revisão, pois, no presente trabalho, os ensaios são realizados a temperatura constante (cuidado padrão para ensaios de *PSP*).

Os dispositivos *PSP* sempre apresentaram duas configurações clássicas: moléculas sensíveis imobilizadas em filmes finos de polímeros transparentes e permeáveis ao oxigênio (Figura 13-a), ou adsorvidas diretamente sobre um substrato (Figura 13-b).

Figura 13 – (a) *PSP* baseada em polímeros e (b) *PSP* baseada em camada de quimissorção – a superfície do substrato é a matriz de fixação.

Assim, os polímeros, o substrato e as moléculas sensíveis são elementos importantes para as aplicações com *PSP*. No entanto, é necessário isolar elétrica e opticamente o substrato da matriz polimérica. Na prática das medições de pressão aerodinâmica em ensaios em túneis de vento, o substrato é a própria superfície do modelo ensaiado – tipicamente metálica e refletora. Dessa forma, tem sido usado um revestimento base de reflexão difusa, incorporado entre a camada ativa e o substrato. A fim de aumentar o comprimento efetivo do caminho da luz na matriz (o que eleva a sensibilidade da *PSP*), tem sido comum a utilização de agentes dispersores (que provocam espalhamento de luz em meio ao polímero) na camada ativa (Figura 14).

Figura 14 – Estrutura de camadas das *PSP* e dimensões típicas (BELL et al., 2001).

São reportadas concentrações típicas de moléculas sensíveis na matriz na faixa de $n \cong 10^{-3} \sim 10^{-2}$ mol/L. Concentrações maiores normalmente são contraproducentes devido às interações moleculares que provocam efeitos indesejáveis, como auto supressão da luminescência. Esses efeitos começam a ocorrer em concentrações em torno de 10^{-3} mol/L, quando as distâncias moleculares são da ordem de 10 nm (BELL et al., 2001).

A intensidade da luminescência depende da absorção da radiação de excitação e da eficiência do processo de luminescência – sendo este último sensível ao oxigênio. A

seguir, a absorção de luz pelas *PSP*, seu modelo cinético e de sua sensibilidade a temperatura e pressão serão abordados mais detalhadamente.

2.2.1 Absorção de luz pelas *PSP*

Como a luz atravessa a camada ativa, a taxa de absorção de fótons pelas moléculas sensíveis à profundidade z (Figura 14) é diretamente proporcional à intensidade de iluminação (I_I), à área de absorção efetiva das moléculas sensíveis (σ) e à concentração das mesmas (n). A absorção volumétrica pode ser aproximada pela Lei de Lambert-Beer (LAKOWICZ, 2006):

$$a(z,t) \approx \frac{dI_I}{dz} = I_I(z,t)\sigma n, \quad I_I(z,t) = I_I(0,t) \cdot e^{(-\sigma n z)} \quad (7)$$

A equação (7) assume incidência normal, concentração uniforme das moléculas luminescentes e reflexão desprezível pelo revestimento de base e/ou agentes dispersores no filme. Dessa forma, essa é uma super aproximação, todavia, aplicável. A dependência do tempo (t) é incluída devido às técnicas de medição por *PSP* com uso de luz modulada.

A área de absorção efetiva das moléculas sensíveis (σ) depende do comprimento de onda de excitação e é comumente especificada como coeficiente década de extinção (supressão) molar, $\varepsilon = \sigma / \ln(10)$; dado em L/mol.cm, ou simplesmente cm²/mol. Valores de pico típicos para as *PSP* (moléculas diluídas em matriz sólida) são $\varepsilon \cong 2.10^4 \sim 2.10^5$ L/mol.cm ($\sigma \cong 5.10^7 \sim 5.10^8$ cm²/mol).

A absorção luminosa de uma camada de espessura d (Figura 14) é comumente especificada pela densidade óptica, εnd . De acordo com a Equação (7), a fração de luz incidente que é absorvida na camada é, então, $1 - 10^{-\varepsilon nd}$. A densidade óptica de uma camada ativa de *PSP* normalmente está entre 0,3 e 1 (50% a 90% de absorção). Para esses valores típicos de ε e n são necessárias espessuras superiores a 5 μ m da matriz (BELL et al., 2001).

2.2.2 Modelo cinético das *PSP*

Assumindo que não ocorram reações químicas irreversíveis e que praticamente todas as moléculas de oxigênio estejam no estado fundamental (triplete), as ações de todos os processos simultâneos de luminescência, mencionados no item 2.1, são descritas por um par de equações de primeira ordem agrupadas (equações (8a) e (8b)) para as concentrações das moléculas em estado excitado e a equação de conservação de espécies (10c) (MOSHAROV; RADCHENKO; FONOV, 1997).

$$dn_{S1}/dt = I_I(z,t)n_{S0} - (k_{ES} + k_{IS} + k_{QS} + k_{ST})n_{S1} + k_{TS}n_{T1} \quad (8a)$$

$$dn_{T1}/dt = k_{ST}n_{S1} - (k_{ET} + k_{IT} + k_{QT} + k_{TS})n_{T1} \quad (8b)$$

$$n_{S0} + n_{S1} + n_{T1} = n \quad (8c)$$

Para o caso geral, ambas as equações desacopladas para as concentrações de moléculas no estado S_1 (n_{S1}) e no estado T_1 (n_{T1}) são equações diferenciais ordinárias de segunda ordem. Contudo, sob as seguintes condições (que são comuns às *PSP*) essas equações podem ser reduzidas a primeira ordem (BELL et al., 2001).

- A maior parte das moléculas fotoluminescentes estarem no estado fundamental ($n \gg n_{S1}$ e $n \gg n_{T1}$).
- O tempo de vida do estado singleto ser muito menor que do estado tripleto ($\tau_S \ll \tau_T$). Normalmente esta relação é de $\tau_S \cong 10^{-3} \tau_T$.
- As transições de estado tripleto para singleto, fonte da fluorescência retardada, forem desprezíveis ($k_{TS}n_{T1} \approx 0$).
- A concentração de oxigênio varie em uma escala de tempo muito superior ao tempo de vida de emissão observado. Ou seja, não ocorram variações significativas nas concentrações de oxigênio no intervalo de tempo em que as moléculas ainda estejam na transição eletrônica, o que obviamente é comum.

Com isso, as equações podem ser reduzidas a:

$$\tau_S \frac{dn_{S1}}{dt} + n_{S1} = \tau_S I_I(z, t) \sigma n = \tau_S a(z, t) \quad (9a)$$

$$\tau_T \frac{dn_{T1}}{dt} + n_{T1} = \tau_T \Phi_T I_I(z, t) \sigma n = \tau_T \Phi_T a(z, t) \quad (9b)$$

Onde $a(z, t)$ é a absorção luminosa por unidade de volume a uma distância z da superfície da *PSP* no instante t e Φ_T é o rendimento quântico tripleto – fração de fótons absorvidos que produzem moléculas no estado tripleto.

O inverso do tempo de vida dos estados eletrônicos é a somatória das frequências com que ocorrem os processos de transições que envolvem esses estados. Dessa forma, temos:

$$1/\tau_S = k_{ES} + k_{IS} + k_{QS} + k_{ST} = k_{ES} + k_{IS} + \kappa_{QS}[O_2] + k_{ST} \quad (10a)$$

$$1/\tau_T = k_{ET} + k_{IT} + k_{QT} = k_{ET} + k_{IT} + \kappa_{QT}[O_2] \quad (10b)$$

O rendimento quântico do estado tripleto equivale à fração de moléculas fotoluminescentes que deixaram o estado S_1 por meio do processo ST e, dessa forma, é dado por:

$$\Phi_T = k_{ST} \tau_S = k_{ST} / (k_{ES} + k_{IS} + k_{QS} + k_{ST}) \quad (11)$$

As taxas de emissão fluorescente e fosforescente por unidade de volume são $e_{Fl} = k_{ES} n_{S1}$ e $e_{Ff} = k_{ET} n_{T1}$, respectivamente. Assim, as equações (9a) e (9b) podem ser reescritas em termos de absorção e emissão:

$$\tau_S \frac{de_{Fl}}{dt} + e_{Fl} = k_{ES} \tau_S a(z, t) = \Phi_{Fl} a(z, t) \quad (12a)$$

$$\tau_T \frac{de_{Ff}}{dt} + e_{Ff} = k_{ET} \tau_T a(z, t) = \phi_{Ff} \Phi_T a(z, t) = \Phi_{Ff} a(z, t) \quad (12b)$$

Onde Φ_{Fl} é o rendimento quântico fluorescente – a fração de fótons absorvidos que produziram fluorescência, equivalente à fração de moléculas que deixam o estado S_1 por meio do processo ES; ϕ_{Ff} é a eficiência quântica de fosforescência – fração

de moléculas que deixam o estado T_1 por meio do processo ET; e Φ_{Ff} é o rendimento quântico fosforescente – fração de fótons absorvidos que produziram fosforescência.

A Figura 15 mostra um circuito elétrico (para analogia à fosforescência) modelado pelas equações (10b) e (12b). O circuito equivalente modelado pelas equações para fluorescência é praticamente idêntico.

Figura 15 – Modelo elétrico para fosforescência nas PSP (BELL et al., 2001).

Onde:

- a fonte de corrente corresponde à taxa de excitação efetiva de moléculas no estado tripleto.
- o potencial comum (terra) em todos os componentes representa o número de moléculas no estado tripleto.
- a capacitância, conseqüentemente possui um valor adimensional igual a 1.
- as resistências representam os 3 processos de decaimento: fosforescência (lâmpada com resistência de $1/k_{ET}$), passagem entre sistemas (resistência de $1/k_{IT}$) e supressão (potenciômetro, cuja resistência varia em função da concentração de oxigênio: $1/k_{QT}[O_2]$).

A saída fosforescente (taxa de emissão fosforescente (por unidade de volume), $e_{Ff} = k_{ET}n_{T1}$) é, então, análoga à corrente na lâmpada.

2.3 Propriedades dos materiais utilizados na obtenção de dispositivos do tipo *PSP* do presente trabalho

A literatura reporta um vasto número de moléculas sensíveis, matrizes de fixação e estruturas dos dispositivos tipo *PSP*, além das *PSP* aplicadas a modelos de ensaio em túneis de vento. No presente trabalho, foram obtidos dispositivos baseados em duas estruturas e, para isso, foram escolhidos materiais específicos como substratos e moléculas sensíveis para a produção dos dispositivos estudados. Dessa forma, neste tópico são apresentadas as principais propriedades das matrizes de fixação (item 2.3.1) e das moléculas fotoluminescentes sensíveis ao oxigênio (item 2.3.2) empregadas para a obtenção dos sensores desenvolvidos no presente trabalho.

2.3.1 Matrizes de fixação das moléculas sensíveis

Para imobilização das moléculas fotoluminescentes sensíveis ao oxigênio, foram utilizados substratos de vidro e silício e filmes de silício poroso e de poliestireno como matrizes hospedeiras. A literatura reporta dispositivos *PSP* com filmes poliméricos constituídos de *PVC* (poli(cloreto de vinila)) (LEE; OKURA, 1998; HARTMANN; TRETTNAK, 1996), poliestireno (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; HARTMANN; TRETTNAK, 1996; HARTMANN; MARC; LIPPITSCH, 1995; MILLS et al., 1997), silicone (MILLS et al., 1997) e outros polímeros e blendas (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; GOUIN; GOUTERMAN, 2000a,c).

Algumas propriedades desses filmes são de fundamental importância para a obtenção dos resultados desejados com os dispositivos *PSP*. São elas:

- Permeabilidade ao oxigênio
- Estabilidade luminosa
- Estabilidade térmica.

Polímeros com alta permeabilidade ao oxigênio são vantajosos como matrizes de sistemas ópticos sensíveis a oxigênio, pois, em geral, imprimem menores tempos de resposta e regeneração e maior sensibilidade (CARROLL et al., 1996; GOUIN;

GOUTERMAN, 2000b). Entretanto, há de se observar que para medições em altas concentrações de oxigênio pode ser conveniente o emprego de polímeros com permeabilidade moderada, a fim de evitar a saturação do dispositivo sensor.

A seguir serão apresentadas as propriedades dos filmes utilizados nesta pesquisa.

2.3.1.1 Filmes Finos de Poliestireno

O poliestireno ($[C_8H_8]_n$) é um polímero formado a partir da junção do monômero CH_2CH -Benzeno (Figura 16), com inúmeras aplicações na constituição de plásticos de uso geral, isopor etc. O poliestireno é produzido industrialmente a partir do petróleo. Sua formação, seus tratamentos e manipulação são muito conhecidas e, por ter larga utilização, a industrialização do mesmo tem custo reduzido, frente a outros polímeros.

Figura 16 – Cadeia polimérica do poliestireno constituída por n monômeros CH_2CH -Benzeno.

Em geral, os filmes de polímeros fluorados têm alta permeabilidade ao oxigênio, devido à afinidade do oxigênio pela alta eletronegatividade da fluorina. Além disso, as ligações C-F são mais fortes que as ligações C-H, o que torna os polímeros fluorados mais estáveis diante à foto-oxidação (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001). Amao et al. têm reportado trabalhos com complexos organometálicos em polímeros fluorados em comparação com polímeros como o poliestireno (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; AMAO; MIYASHITA; OKURA, 2001; AMAO; TAKEUCHI, 2005). Os ensaios com polímeros fluorados têm apresentado elevada sensibilidade e menores tempos de resposta que os obtidos com a imobilização das mesmas moléculas

fotoluminescentes sensíveis ao oxigênio em poliestireno. Isso se deve, principalmente, à sua maior permeabilidade ao oxigênio. No entanto, nos resultados apresentados por (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001), as matrizes de poliestireno proveram ao sistema dopado com complexos de Ir uma maior linearidade (Detalhe na Figura 17), o que é especialmente interessante na construção de dispositivos sensores comerciais.

Figura 17 – Espectro de luminescência do Ir(ppy)_3 imobilizado em filme de poli(estireno-co-TFEM): (a) 100% de argônio; (b) 20,0% de oxigênio e (c) 100% de oxigênio. O gráfico em destaque interno indica as mudanças de intensidade relativa de luminescência de Ir(ppy)_3 (em função das concentrações de oxigênio) imobilizado em filmes de poliestireno (■), poli(estireno-co-TFEM) (●) e deste último após 24h de exposição a irradiação de uma lâmpada de tungstênio de 150W (□) (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001).

Esta propriedade também tem especial importância nos sistemas de medição de pressão dinâmica em túneis de vento, pois facilitam a calibração e os ajustes dos sistemas de aquisição e processamento das imagens obtidas a partir das superfícies dos modelos em ensaios dinâmicos (BELL et al., 2001).

Adicionalmente, a literatura reporta uma considerável dependência da umidade na resposta dos dispositivos *PSP* baseados em polímeros hidrofílicos. Contudo,

polímeros hidrofóbicos, como o caso do poliestireno, apresentam a apreciável propriedade de não imprimirem essa dependência à resposta dos dispositivos do tipo *PSP* (EATON; DOUGLAS, 2002), como mostram as curvas de Stern-Volmer da Figura 18 para dispositivos *PSP* baseados em moléculas de PtOEP em poliestireno (como os do presente trabalho) e outros polímeros hidrofóbicos.

Figura 18 – Curvas de Stern-Volmer para PtOEP ancorada em matrizes de polímeros hidrofóbicos a umidade relativa de 0% (símbolos abertos) e 85% (símbolos preenchidos) (EATON; DOUGLAS, 2002).

Os resultados apresentados na Figura 18 mostram ainda o poliestireno como polímero de destaque para aplicações *PSP*, pois além de prover resposta quase imune à umidade, apresenta excelente linearidade na curva Stern-Volmer com sensibilidade superior à da *PSP* produzida com as mesmas moléculas sensíveis ancoradas em *PVC*, por exemplo.

Os resultados reportados em (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; AMAO; TAKEUCHI, 2005; BELL et al., 2001; EATON; GOUGLAS, 2002; HARTMANN; TRETTNAK, 1996; HARTMANN; MARC; LIPPITSCH, 1995; MILLS et al., 1997) mostram que o poliestireno possui boa permeabilidade ao oxigênio, estabilidades térmica e luminosa satisfatórias e a umidade não afeta significativamente a

sensibilidade dos dispositivos *PSP* que têm esse polímero como matriz de fixação das moléculas fotoluminescentes. O poliestireno apresenta ainda grande facilidade de fixação em superfícies ativadas e não-ativadas – uma propriedade importante para viabilizar sua aplicação em dispositivos *PSP* com custos reduzidos. Além disso, por ser um polímero de grande produção industrial, apresenta baixo custo. Essas características motivaram o seu emprego no presente trabalho.

2.3.1.2 Silício Poroso

O silício é o principal material utilizado na produção de dispositivos eletrônicos semicondutores, devido à abundância de matéria-prima, à maturidade tecnológica, ao baixo custo e à elevada densidade de integração (capacidade de obter grande número de dispositivos em um pequeno volume ou área de material). As possibilidades de desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos baseados em silício foram ampliadas após a descoberta do silício poroso, pois esse material permite alterar propriedades físicas e químicas do silício, por meio do seu processamento. Essas novas propriedades obtidas estão sendo exploradas na obtenção de sensores (ACOSTA, 2008; CANHAM, 1997; CECHELERO, 2007), sistemas microeletromecânicos (DING et al., 2003; PRAMANIK et al., 2005), dispositivos optoeletrônicos (RAIMUNDO, 2009), cristais fotônicos (HUANCA, 2007) e guias de onda (ARRAND et al., 1997; CHARRIER et al., 2000). A grande vantagem na utilização da tecnologia de silício poroso para a obtenção de dispositivos ópticos deve-se à possibilidade de se modular as propriedades ópticas do silício através do controle dos parâmetros de processo eletroquímico de produção do silício poroso (HUANCA, 2007).

O Si poroso é um material obtido a partir do silício cristalino mediante um processo de anodização numa solução de ácido fluorídrico (HF) em solventes orgânicos ou ácidos orgânicos (BISI; OSSICINI; PAVESI, 2000; FÖLL et al., 2002). Basicamente, a estrutura dos filmes de silício poroso é controlada através da densidade de corrente de anodização, da concentração do eletrólito, da condutividade da lâmina de silício e sua orientação cristalográfica (BARILLARO; NANNINI; PIERI, 2002;

GALEAZZO et al., 1999). Adicionalmente, os resultados dependem de cuidados como enxágüe e secagem adequados e estabilidade da temperatura.

As estruturas de silício poroso são classificadas como microporosas (poros com diâmetros de até 2 nm), mesoporosas (com poros na ordem de 2 a 50 nm) e macroporosas (diâmetros maiores que 50 nm) (BISI; OSSICINI; PAVESI, 2000) e são compostas basicamente por nano cristalitos de silício, óxido de silício (SiO_2) e ar (BARILLARO; NANNINI; PIERI, 2002; GALEAZZO et al., 1999; HUANCA, 2007). Os cristalitos confinados nesta estrutura podem estar interconectados por silício ou por pontes de óxido, fazendo com que o Si poroso não se enquadre como material cristalino, nem amorfo (SALCEDO, 1994; SALCEDO, 1998). A Figura 19 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes macroporosos de silício.

Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de filmes macroporosos de silício, obtidos por anodização eletroquímica usando ácido fluorídrico (HF) (a) (HUANCA, 2010), (c) e (d) (CECHELERO, 2007). Em (b) tem-se a imagem de microscopia da lateral clivada de uma amostra de silício macroporoso (HUANCA, 2010).

A formação dos poros ocorre durante a passagem de uma corrente elétrica é pela interface Si/eletrólito. Inicialmente esta corrente promove a formação de pequenas cavidades distribuídas aleatoriamente, a partir das quais, os poros são originados. Durante esse processo, duas lacunas do silício são consumidas, promovendo a dissolução de um átomo de Si (BISI; OSSICINI; PAVESI, 2000; SALCEDO, 1998). Independentemente do tipo de substrato e da concentração de HF utilizados para a formação do silício poroso, o índice de refração e a espessura do filme formado dependem linearmente da densidade de corrente de anodização. Além disso, HUANCA reportou em (2007) que para baixas concentrações de HF (15%) a porosidade varia de forma logarítmica em função da densidade de corrente e, como pode ser observado na Figura 20, a área superficial específica (característica extremamente importante para o presente trabalho) depende da porosidade (BISI; OSSICINI; PAVESI, 2000).

Figura 20 – Área superficial específica do silício poroso em função da porosidade. Os dados de porosidade iniciam em 51% (●) e 65% (○). A espessura da camada em todos os casos é de 1µm (BISI; OSSICINI; PAVESI, 2000).

Simulações computacionais têm mostrado a existência de nanotubos de silício (NTS) com propriedades eletrônicas iguais ou superiores aos nanotubos de carbono (NTC), o que poderia permitir diversas aplicações na área de microeletrônica e no desenvolvimento de sensores (FAGAN; BAIERLE; MOTA, 2000; BAI et al., 2004).

Isso tem motivado a comunidade científica a desenvolver novos métodos para sintetizar os nanotubos de silício, e a corrosão eletroquímica do silício tem também permitido, recentemente, a obtenção de nanotubos (Figura 21) e microtubos (Figura 22) de silício (HUANCA, 2010).

Figura 21 – MEV da superfície de Si macroporoso onde foram formados NTS (HUANCA, 2010).

Figura 22 – MEV da superfície de Si macroporoso onde foram formados MTS (HUANCA, 2010).

O silício poroso apresenta ainda diversas propriedades ópticas bastante interessantes. Contudo, o presente trabalho aproveita esta estrutura por apresentar uma área efetiva muito elevada, podendo chegar a $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, o que possibilita a adsorção de um grande número de moléculas sensíveis na superfície passivada do filme de silício poroso. Tipicamente, o silício poroso apresenta área superficial específica de 10 a $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para estruturas macroporosas, 180 a $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para estruturas mesoporosas e 500 a $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para estruturas microporosas (BISI; OSSCINI; PAVESI, 2000; NECHITAILOV; ASTROVA; KUKUSHKINA, 2007; WONGMANEROD; ZANGOIE; ARWIN, 2001), razão pela qual os dispositivos produzidos no presente trabalho são nanocompósitos baseados em silício microporoso (poros na ordem de 2 nm de diâmetro).

2.3.1.2.1 Propriedades ópticas do silício poroso

Huanca em (2007) apresenta uma revisão teórica sobre as propriedades ópticas do silício poroso e modelos teóricos que permitiriam o controle de tais propriedades através de parâmetros ajustáveis no processo de fabricação das estruturas porosas. Em resumo, para estruturas monocamadas, como as usadas neste trabalho, são apresentadas as seguintes características ópticas em relação às suas propriedades estruturais:

- Quanto maior a densidade de corrente de anodização, menor o índice de refração do filme. Isso se deve ao fato de que, com o crescimento da corrente elétrica, a porosidade da camada também aumenta (HUANCA, 2007).
- Amostras de silício poroso de mesmas espessuras e porosidades, obtidas sobre substratos de mesma orientação cristalográfica, apresentam o mesmo índice de refração, e este é sensível ao envelhecimento ou tratamentos superficiais posteriores. Quando a estrutura é envelhecida, o índice de refração decresce, pois o componente de óxido de silício (SiO_2) do filme cresce, tendo esse um índice de refração menor que o do Si (HARDEMAN et al., 1985; KORDÁS et al., 2004; PICKERING et al., 1984).

Os filmes de silício poroso não são um material novo, pois sua obtenção já foi relatada na década de 1950. Mas, a partir dos anos 1990, nota-se um interesse marcante da comunidade científica em estudar as propriedades deste material,

principalmente suas propriedades ópticas (RAIMUNDO, 2010; CANHAM, 1997). A literatura reporta que uma das propriedades ópticas mais interessantes das estruturas de silício poroso é sua fotoluminescência (CULLIS; CANHAM; CALCOTT, 1997). Porém, uma vez oxidado, o silício poroso tem sua fotoluminescência extinta. Para os dispositivos do presente trabalho, essa característica é de fundamental importância, uma vez que não se deseja que sua luminescência interfira na emissão do filme molecular adsorvido em sua superfície. Dessa forma, a etapa de oxidação dos filmes de silício poroso tem extrema importância na obtenção dos dispositivos tipo *PSP*, pois provê ainda um desacoplamento molecular, não permitindo interação significativa entre a superfície não passivada do silício e as moléculas sensíveis adsorvidas, o que provocaria excessiva supressão da fotoluminescência dessas moléculas (SALCEDO, 1998).

2.3.1.2.2 Nanocompósitos baseados em silício poroso

Recentemente, foram feitos muitos esforços para introduzir diferentes materiais nas cavidades (poros) do silício poroso, a fim de se obter nanocompósitos com propriedades importantes para diversas aplicações (ACOSTA, 2009; CECHELERO, 2007; ELHOUIHET; LÉTANT; VIAI, 1997; OUESLATI, 2001; HÉRINO, 2000). Os objetivos dessas pesquisas podem ser bastante diferentes: a estabilização do material (a fim de manter uma emissão de luz estável por longos períodos de tempo), a formação de filmes com novas propriedades fotoluminescentes, a obtenção de contatos elétricos com o filme poroso a fim de melhorar a eficiência de dispositivos eletroluminescentes, ou ainda a formação de estruturas com propriedades sensoriais particulares. As cavidades do silício poroso comportam átomos de terras raras, metais, moléculas biológicas até moléculas de corantes orgânicos.

A importância da superfície do silício poroso, como já comentado, surge do fato de que a área superficial específica é grande. Assim, CANHAM em (1993) usou o silício poroso como uma matriz hospedeira transparente para uma variedade de meios luminescentes. O autor impregnou amostras (oxidadas e não oxidadas) de silício poroso com soluções de corantes de laser em etanol, principalmente: Cumarina 47,

Cumarina 535, Rodamina 6G e Oxazina 750 e obteve os espectros de fotoluminescência dessas amostras (Figura 23).

Figura 23 – Espectro de fotoluminescência de amostras de silício poroso oxidado impregnado com corantes a temperatura ambiente. As amostras foram excitadas com feixe de 352 nm (CANHAM, 1993).

A quantidade de material que pode ser introduzida dentro dos poros pode variar desde a adsorção de pequenas quantidades de moléculas nas paredes dos poros até o preenchimento completo dos mesmos. Dessa forma, a estrutura resultante pode ser considerada um compósito ou uma estrutura porosa modificada ou dopada, mas a verdade é que, em ambos os casos, a descrição torna-se complexa. Existem vários procedimentos pelos quais são obtidos esses compósitos, e cada um deles varia significativamente entre si, dependendo das finalidades desejadas:

- processos a seco – métodos de deposição física que incluem evaporação, deposição química ao vapor (*CVD – Chemical Vapor Deposition*) e técnicas derivadas que são muito bem controladas no contexto da tecnologia do silício (HÉRINO, 2000).
- processos úmidos – métodos que envolvem qualquer simples impregnação em fase líquida (contato do material poroso com um líquido), considerados

muito eficazes, por não ser, em princípio, um problema significativo para o transporte de massa no interior dos poros, o que poderia limitar o processo.

O mais simples dos processos úmidos é a imersão da amostra de silício poroso na solução das espécies a serem depositadas, seguida da remoção da amostra da solução, após um determinado tempo de contato, para que o solvente evapore. A deposição química, a partir de soluções reativas, resulta da reação química em solução que pode envolver os átomos de silício da superfície (nesse caso poderíamos falar de *grafting* químico da superfície) ou envolver diferentes reagentes em solução, conduzindo à formação de um novo composto que é posteriormente adsorvido fisicamente nas paredes dos poros. No primeiro caso, a reação é freqüentemente limitada à formação de uma monocamada e a estrutura resultante não pode ser considerada um nanocompósito. Um grande número de grupos químicos foi adsorvido usando métodos de *grafting* em superfícies de silício: a literatura reporta estudos que enfocam a química de superfície do silício poroso (HÉRINO, 2000; TEYSOOT et al., 2002).

Os processos de deposição a partir de soluções reativas oferecem algumas dificuldades em relação à reação de deposição nos poros. Tais problemas não são observados quando são usados processos que envolvem reações eletroquímicas, que ocorrem preferencialmente nos poros, devido à presença dos portadores de carga (como na formação dos poros) (CANHAM 1997; PARKHUTIK, 1999).

A estrutura dos nanocompósitos pode abrir portas para novos desenvolvimentos, principalmente no campo de dispositivos emissores e sensores baseados em silício. Assim, os esforços dedicados para obtenção de nanocompósitos baseados em silício poroso pretendem melhorar suas propriedades ópticas, empregando-o como um excelente material para fabricação de dispositivos fotônicos e sensores ópticos de gases (CANHAM, 1993; PARKHUTIK, 1999; SALCEDO, 1994). Os nanocompósitos de silício poroso/corante foram estudados para aplicações em dispositivos ópticos e laser (ELHOUICHET; OUESLATI, 2001; RAIMUNDO, 2009; SALCEDO; RAMIREZ-FERNANDEZ; RUBIM, 2004) e, preferencialmente, foram usados os corantes de rodamina pelo fato deles possuírem elevado rendimento quântico (YARIV, 2001). Em (ELHOUICHET; OUESLATI, 2001), diferentes tipos de filmes de silício poroso foram impregnados com soluções de rodamina 6G para a formação de nanocompósitos. Foram estudados os efeitos de matrizes porosas de

amostras oxidadas e sem oxidar de silício tipo p e amostra oxidada de silício p⁺ na fotoluminescência. As amostras foram impregnadas em uma mesma solução de rodamina por 40 minutos, suficiente para saturar a deposição (Figura 24).

Figura 24 – Intensidade de fotoluminescência de compósitos de silício poroso/rodamina 6G em função do tempo de imersão em solução do corante (ELHOUGHET; OUESLATI, 2001).

Foi observada uma maior emissão para nanocompósitos baseados em Si poroso p, em relação aos obtidos com Si p⁺ (Figura 25), provavelmente devido a uma melhor dispersão das moléculas do corante.

Figura 25 – Fotoluminescência dos nanocompósitos de Si poroso tipo (a) p oxidado/rodamina, (b) p não oxidado/rodamina e (c) p⁺/rodamina (ELHOUGHET; OUESLATI, 2001).

A Figura 25 mostra ainda uma emissão mais eficiente do nanocompósito baseado em Si poroso oxidado (em relação ao não oxidado), devida à maior quantidade de moléculas corantes no primeiro filme. Pode-se atribuir essa diferença à adsorção de moléculas do corante pelo óxido e ao composto químico sobre a superfície do silício. Os resultados apresentados em (ELHOUICHET; OUESLATI, 2001) permitem atribuir às moléculas de água na camada oxidada, a principal razão para a dispersão das moléculas do corante. A contribuição da interação entre as moléculas do corante e a superfície do Si sobre a intensidade de luminescência não pode ser negligenciada. Segundo resultados de análise em infravermelho (ELHOUICHET; OUESLATI, 2001), os compostos químicos na superfície do silício são Si-OH (para Si poroso oxidado) e Si-H (para Si poroso não oxidado). As moléculas de corantes catiônicos interagem com os sítios de O (oxigênio) e as de corantes aniônicos interagem com os sítios de H (hidrogênio). Dessa forma, a emissão mais eficiente do composto Si poroso oxidado/rodamina é justificada, pois a rodamina 6G é catiônica. Isso aumenta a probabilidade de transferência de carga entre a superfície do Si e o corante. Uma evidência dessa transferência de carga trazida por ELHOUICHET; OUESLATI em (2001) é a intensificação da luminescência do nanocompósito com o tempo (Figura 26). Supõe-se que as moléculas de água, com o envelhecimento das amostras, penetraram nos nanocompósitos, favorecendo a dispersão do corante e sua interação com os sítios de oxigênio atômico.

Figura 26 – Espectro de fotoluminescência de nanocompósito de silício poroso (a) logo após sua formação e (b) após envelhecimento (ELHOUICHET; OUESLATI, 2001).

Assim, os autores comprovaram que a luminescência destes nanocompósitos é fornecida por uma transferência de energia dos nanocristalitos do silício poroso até a rodamina e pela interação das moléculas do corante com as espécies químicas da superfície do silício poroso.

JARVIS et al. utilizaram em (2008) o Azul de Metileno para determinar a adsorvidade e as propriedades estruturais do silício poroso em função da temperatura de oxidação. Foi observado que a oxidação tem um efeito significativo na estrutura do Si poroso, observando uma diminuição do diâmetro, área superficial específica e volume dos mesoporos, após a oxidação térmica. Eles atribuíram esse comportamento, ao aumento do volume molecular do Si-O-Si comparado ao Si-Si, resultando na expansão do filme de silício poroso, reduzindo conseqüentemente sua área superficial específica. O aumento na temperatura de oxidação resultou em uma grande concentração de espécies Si-OH na superfície do silício poroso e, conseqüentemente, um aumento da concentração de Azul de Metileno via interação eletrostática (Figura 27).

Figura 27 – Equilíbrio das isotermas de adsorção para o Azul de Metileno sobre Si poroso não oxidado (X) e oxidado termicamente (O, ◇, Δ e □) (JARVIS et al., 2008).

Os grupos Si-OH são formados a partir de grupos Si-H a temperaturas de oxidação mais baixas porque o Azul de Metileno induz a oxidação. No entanto, a temperaturas elevadas (>1000K) todas as espécies Si-H são removidas e convertidas

predominantemente em Si-OH. Dessa forma, a adsorção do Azul de Metileno sobre grupos Si-OH aumenta significativamente.

As propriedades de adsorvidade do silício poroso são diferentes para gases, por exemplo, N_2 , e para corantes tais como o Azul de Metileno. Essa diferença foi atribuída a diferentes mecanismos de adsorção: no caso dos gases, ocorre adsorção física, e para o Azul de Metileno, ocorre adsorção eletrostática. Para superfícies carregadas negativamente, um aumento no pH, incrementa a adsorção de Azul de Metileno, devido ao aumento do número de ligações disponíveis para o *MB* na superfície (tipicamente grupos hidroxila OH^-). Nesse sentido, foi observado que a adsorção de corantes sobre silício poroso ocorre por diferentes mecanismos: interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. A atração por ligações de hidrogênio resultou ser improvável, apesar da presença de espécies eletronegativas. Sob oxidação, devido à temperatura, à água e ao próprio Azul de Metileno, a superfície do silício poroso se torna cada vez mais hidrofílica com a conversão dos grupos Si-H em Si-OH, o que faz com que as interações eletrostáticas sejam um mecanismo dominante de adsorção para o Azul de Metileno. JARVIS et al. propuseram que a interação hidrofóbica é o mecanismo de adsorção potencial para substratos de silício poroso não oxidados. No entanto, uma vez que a concentração de grupos Si-OH aumenta com a temperatura de oxidação, a atração eletrostática se torna o mecanismo de adsorção predominante. A superfície do silício poroso pode atuar como um agente redutor, e o Azul de Metileno pode sofrer reações redox. Assim, JARVIS et al. propuseram em (2008) uma reação redox entre a superfície do silício poroso e o Azul de Metileno. A superfície do Si poroso não oxidado possui terminações de grupos Si-H, que deve reduzir as moléculas de Azul de Metileno, resultando na oxidação da superfície do silício poroso. O mecanismo proposto por JARVIS et al. mostra a adsorção do *MB* pelos grupos Si-H em várias etapas (Figura 28).

Figura 28 – Seqüência de reações redox entre o Azul de Metileno e a superfície do silício poroso não oxidado (JARVIS et al., 2008).

O mecanismo apresentado na Figura 28 mostra que, inicialmente, ocorre uma reação entre o Azul de Metileno e a superfície do silício poroso com terminações Si-H, resultando na oxidação da superfície do Si poroso e na redução do Azul de Metileno. As moléculas de MB, conseqüentemente, são oxidadas em solução, devido ao oxigênio dissolvido e podem ser adsorvidas via atração eletrostática pela espécie recém formada ($\equiv\text{Si-O}^-$).

No presente trabalho, a fotoluminescência e o espalhamento RAMAN de nanocompósitos de Si poroso oxidado/Azul de Metileno (*ox.p.Si/MB*) foram estudadas para avaliar a qualidade de adsorção de moléculas de Azul de Metileno em diferentes solventes (metanol, etanol e água) e diferentes valores de pH. Esse estudo contribui para a obtenção de um processo controlado para formação de nanocompósitos com melhores qualidades ópticas. Os nanocompósitos obtidos, por

sua vez, foram submetidos a diferentes pressões de O₂ e os resultados foram avaliados, direcionado sua aplicação como um dispositivo tipo *PSP*.

2.3.2 Moléculas fotoluminescentes sensíveis ao oxigênio

As moléculas sensíveis utilizadas em dispositivos *PSP* devem possuir excelente fotoestabilidade, elevados rendimento quântico de fotoluminescência, tempo de vida de emissão e deslocamento Stokes. A literatura reporta o emprego de diversas moléculas em aplicações *PSP*, tais como complexos de Irídio (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; DI MARCO et al., 1998), complexos de Rutênio (FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ et al., 2007; AMAO, 2003; ROTH, 2000; ZHANG et al., 2007), entre outras. Os complexos de Rutênio (Figura 29) apresentam excelente supressão pelo oxigênio. Existem três tipos de estados excitados para esses complexos: estados d-d do metal ao centro, estados $\pi\text{-}\pi^*$ baseados nos ligantes e estados de transferência de carga. Os complexos mostrados na Figura 29 apresentam transferência de carga do metal para o ligante (JI et al., 2000). A maior emissão vem do estado tripleto de menor energia, o qual pode ser suprimido pelo oxigênio – razão pela qual esses complexos apresentam excelente sensibilidade a esse gás.

Figura 29 – Moléculas fotoluminescentes sensíveis ao O₂, baseadas em Ru(II) α -diimina, onde *bpy* = 2,2'-bipiridina, *phen* = 1,10-fenantrolina e *dpp* = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina.

As porfirinas de Platina (Figura 30) e Paládio apresentam forte acoplamento *spin*-órbita devido à interação entre os orbitais d do metal e os orbitais antiligantes π^* dos anéis das porfirinas, que induzem transições entre sistemas do tipo ST ($S_1 \rightarrow T_1$ – ver item 2.1) (TURRO, 1991), que conseqüentemente possui elevado rendimento quântico – próximo a 100%, (KOSE, 2005). Assim, quase nenhuma fluorescência é observada para esses complexos e a alta sensibilidade é devida aos grandes tempos de vida do estado tripleto, permitindo a interação do oxigênio que suprime a emissão fosforescente.

Figura 30 – Complexos de Platina comumente utilizados na composição de PSP. (a) PtTFPP – Platina tetra(pentafluorfenil) porfirina, (b) PtTFPL – Platina tetra(pentafluorfenil) porfolaetona, (c) PtOEP – Platina Octaetilporfirina (mesma molécula utilizada nos dispositivos PSP poliméricos do presente trabalho) e (d) PtOEPK – Platina Octaetilporfirina cetona.

Nos complexos apresentados na Figura 30, a Platina também pode ser substituída pelo Paládio, constituindo novos compostos com propriedades semelhantes.

Tabela 1 – Tempo de decaimento, comprimento de onda de emissão máxima e rendimento quântico de emissão dos principais complexos fotoluminescentes utilizados nas PSP. Dados extraídos das referências ⁽¹⁾(ZELELOW et al., 2003), ⁽²⁾(MILLS; LEPRE, 1997), ⁽³⁾(KALYANASUNDARAM; THOMAS, 1977), ⁽⁴⁾(KING; SPELLANE; WATTS, 1985).

Molécula	Tempo de decaimento (μs)	λ de emissão máxima (nm)	Meio	Rendimento quântico de emissão
⁽¹⁾ PtTFPP	120	650	3-metilpentano	0,90
⁽¹⁾ PtTFPL	72	733	3-metilpentano	0,58
⁽²⁾ PtOEP	91	644	Poliestireno	0,50
⁽²⁾ PdOEP	990	670	Poliestireno	0,20
⁽²⁾ PtOEPK	58	760	Poliestireno	0,10
⁽²⁾ PdOEPK	460	790	Poliestireno	0,01
⁽³⁾ Pireno	0,45	393,477	Ciclohexano	0,60
⁽⁴⁾ Irppy	2	512	Tolueno	≈ 0,50

Dentre essas moléculas, a Octaetilporfirina de Platina em poliestireno se destaca pelo elevado rendimento quântico de emissão em filme de estado sólido e por apresentar maior intensidade de emissão na região visível do espectro – característica desejada em dispositivos PSP. Os compostos estudados em (ZELELOW et al., 2003) também apresentam elevados rendimentos quânticos de emissão. Contudo, essas estruturas apresentaram constantes de Stern-Volmer muito baixas ($K_{SV} \cong 0,001$). Dessa forma, os compostos de Platina, especialmente a PtOEP (escolhida para a obtenção dos dispositivos PSP do presente trabalho), apresentam elevada sensibilidade (determinada pela constante de Stern-Volmer) e facilidade de transdução (propriedade determinada pelo elevado rendimento quântico de emissão) quando constituindo filmes sensíveis baseados em poliestireno, devido à permeabilidade do filme ao oxigênio.

Embora o Azul de Metileno tenha pequeno deslocamento Stokes, quando depositado sobre Si microporoso, o nanocompósito apresenta emissão dependente da concentração de oxigênio, se excitado em comprimentos de onda de altas energias, como mostram os resultados apresentados no item 4.2.1 deste trabalho.

Assim, neste item são apresentadas as moléculas fotoluminescentes que foram utilizadas para a produção dos dispositivos sensores do presente trabalho. Nos

subitens 2.3.2.1 e 2.3.2.2 são apresentadas as características e aplicações do Azul de Metileno e da Octaetilporfirina de Platina, respectivamente.

2.3.2.1 Azul de Metileno (MB – Methylene Blue)

A molécula de Azul de metileno (3,7-bis(dimetilamino)fenotiazina) pode ser considerada de geometria retangular (Figura 31), com as seguintes dimensões: 1,6 nm de comprimento, 0,47nm de largura mínima e 0,84nm de altura. A literatura mostra que o tamanho da molécula de Azul de Metileno adsorvida pode cobrir uma ampla escala, desde $0,60\text{nm}^2$ (para monômero vertical) e/ou $1,20\text{ nm}^2$ (para dímero plano) a $1,00\text{ nm}^2$, $1,30\text{ nm}^2$, $1,78\text{ nm}^2$ e até $3,00\text{ nm}^2$ (ARDIZZONE; GABRIELLI; LAZZARI, 1993).

Figura 31 – Geometria molecular do MB (dimensões em nm). No canto inferior direito é apresentada a estrutura de ligações da molécula na sua forma de sal (com íon de cloro).

As diferenças relativamente grandes entre estes dados são relacionadas à variedade dos fenômenos que podem afetar a adsorção de corantes em superfícies sólidas. A respeito disso é possível considerar três razões principais:

- A natureza do filme superficial formado a partir da absorção pode variar extremamente de estado condensado ao estado expandido, dependendo de interações do adsorvido/adsorvente e do grau de hidrofiliicidade do sólido.
- Quanto mais elevado o peso molecular do composto, mais os solutos aromáticos monoiônicos tendem a se agregar. Dependendo da escala de concentração adotada e do tipo de interação sólido-corante, o corante pode, conseqüentemente, ser adsorvido na superfície do sólido como monômero ou como um agregado molecular.
- A natureza e a extensão da interação sólido-corante podem ser afetadas significativamente pela carga do substrato e pela composição da solução.

O *MB* pertence ao grupo das tiazinas e é usado amplamente em química e biologia. À temperatura ambiente, é um pó verde-escuro, inodoro, que se torna azul quando dissolvido em solventes polares. Seu comportamento metacrômico (azul/incolor) pronunciado é atribuído à sua agregação molecular (ZHAO; MALINOWSKI, 1999).

O azul de metileno é um corante fenotiazínico com fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molecular de 373.90g/mol, obtido por acoplamento oxidativo de 4-amino-N,N-dimetilanilina com $Na_2Cr_2O_7$ em presença de $Na_2S_2O_3$. O intermediário é um sal de indamina que sofre ciclação dando como produto o sal 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazina (forma leuco do *MB*) cuja desidratação produz o corante (ACOSTA, 2009).

2.3.2.1.1 Análises espectroscópicas do Azul de Metileno

Diferentes pesquisadores examinaram o espectro visível do Azul de Metileno em solução aquosa e atribuíram o não respeito à Lei de Beer, à formação de monômeros, MB^+ ; dímeros, $(MB)_2^{++}$ e trímeros, $(MB)_3^{+++}$ que é influenciada pela concentração do corante, pela constante dielétrica do solvente, pela adição de sais etc. Por extrapolação do espectro para zero, foi determinada em a constante de dissociação do dímero igual a $1,7 \times 10^{-4} M$. Por extrapolação do espectro para concentração infinita, foi determinada a constante de dissociação do trímero igual a $1,67 \times 10^{-7} M$ (ZHAO; MALINOWSKI, 1999). Estudos polarográficos evidenciaram a existência de três diferentes formas carregadas de *MB* em meio aquoso (ARDIZZONE; GABRIELLI; LAZZARI, 1993). ZHAO e MALINOWSKI usaram em (1999) uma técnica quimiométrica conhecida como *WFA* (*Window Factor Analysis* – Análise em Fatores de Janela) para extrair o perfil da concentração de três formas

de *MB* e descobriram que o trímero possui um átomo de cloro, $(MB)_3Cl^{++}$, com uma constante de formação de $3,2 \times 10^{-11} M$.

Estudos realizados em (ZHAO; MALINOWSKI, 1999), usando concentrações de metanol de 0% a 100% em água, deram uma informação acerca da hidratação das moléculas de *MB*. Os espectros na região visível obtidos para cada uma das soluções metanol/água/*MB* mostraram as mudanças produzidas por cada uma das formas hidratadas, cujas concentrações são devidamente balanceadas por seu equilíbrio mútuo. Esses estudos foram realizados em diferentes concentrações de *MB*: $1,00 \times 10^{-4} M$ e $1,00 \times 10^{-3} M$. As formas identificadas foram:

- MB^+CH_3OH , monômero de Azul de Metileno mono-metanol.
- MB^+H_2O , monômero de Azul de Metileno mono-hidratado.
- $(MB)_2^{++}6H_2O$, dímero de Azul de Metileno hexa-hidratado.
- $(MB)_3Cl^{++}(H_2O)_{13}$, trímero de Azul de Metileno monocloro tridecahidratado.

O espectro visível do *MB* em metanol com concentrações variando de $2,0 \times 10^{-6}$ a $5,00 \times 10^{-3} M$ foi obtido na faixa de 400 a 800nm. A Figura 32 mostra que 20 soluções possuem o mesmo espectro de absorvidade. Isso significa que o Azul de Metileno existe só como uma forma anidra em metanol. Este espectro é diferente do espectro de absorvidade do *MB* em água (ZHAO; MALINOWSKI, 1999).

Figura 32 – Espectro de absorvidade do Azul de Metileno em metanol com variação de concentrações de $2,00 \times 10^{-6} M$ a $5,00 \times 10^{-3} M$ (ZHAO; MALINOWSKI, 1999).

A Figura 33 mostra o espectro de absorvidade de uma solução aquosa muito diluída de Azul de Metileno: $1,00 \times 10^{-7}$ - $1,00 \times 10^{-6}$ M. Dez amostras apresentam as mesmas absorvidades efetivas com uma banda dominante em 660nm. Essa curva evidencia que existe apenas uma forma de *MB* nessa região tão diluída. A Figura 34 mostra o espectro de absorvidade das quatro formas de *MB* em água e metanol.

Figura 33 – Espectro de absorvidade efetiva de dez soluções de Azul de Metileno com concentrações de $1,00 \times 10^{-7}$ a $1,00 \times 10^{-6}$ M (ZHAO; MALINOWSKI, 1999).

Figura 34 – Espectro de absorvidade de espécies monômero, dímero e trímero de Azul de Metileno em solução aquosa, e uma espécie anidra em metanol (ZHAO; MALINOWSKI, 1999).

2.3.2.1.2 Adsorção do Azul de Metileno em superfícies organizadas

Moléculas e macromoléculas sobre superfícies auto-organizadas (*SAMs: Self-Assembled Monolayers* – monocamadas auto-organizadas) metálicas e semicondutoras são eficientemente empregadas no controle da química de superfícies em diferentes aplicações como sensores químicos, biosensores e em catálise heterogênea (LOVE et al., 2005). As *SAMs* atuam como espaçadores entre as moléculas imobilizadas (íons, moléculas orgânicas, biomoléculas, nanopartículas etc.), e o substrato metálico permite a transferência de elétrons, que é um ponto chave para o desenvolvimento de sensores químicos e biológicos.

A molécula espaçadora que constitui a superfície pode expor diferentes grupos funcionais possibilitando uma adsorção seletiva. Pares redox podem ser imobilizados sobre a monocamada por diferentes métodos, incluindo adesão covalente, adsorção física e também por efeito hidrofóbico (CUNNINGHAM, 1998).

O Azul de Metileno é um interessante mediador de elétrons entre enzimas e substratos, devido ao seu par redox (forma oxidada e forma reduzida) representado na sua equação redox (Figura 35):

Figura 35 – Redox do Azul de Metileno ($2\text{e}^- + \text{MB}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MBH}$).

onde *MBH* é a forma reduzida do Azul de Metileno.

A carga positiva da forma catiônica do *MB* está localizada principalmente sobre o átomo de enxofre (Figura 35) (VERICAT et al., 2002). O *MB* encontra-se na sua forma catiônica em soluções neutras e alcalinas e possui característica redox interessante em virtude da sua similaridade com o dinucleotídeo de nicotinamida-adenina desidrogenase (*NADH – Nicotinamide Adenine Dinucleotide Dehydrogenase*) e o dinucleotídeo adenina-flavina (*FAD – Flavin Adenine*

Dinucleotide) que atuam como transportadores de elétrons em muitos sistemas e processos biológicos em organismos vivos (LEHNINGER; NELSON; COX, 2001).

O *MB* rapidamente se reduz à sua forma leuco, provendo um comportamento reversível aos eletrodos, de tal forma que o potencial de oxidação possa ser determinado.

A adsorção de monocamadas de corantes sobre substratos de metais e semicondutores é bastante usada como método para monitorar e controlar processos eletroquímicos em superfícies de eletrodos. Uma aplicação interessante é a modificação química de superfícies de eletrodos com filmes finos de corantes eletroativos para formar uma variedade de células fotogalvânicas, dispositivos eletrocromáticos, superfícies fotoeletrocatalíticas e sensores químicos. Em particular, filmes de corantes pertencentes à família das fenoxazinas, fenotiazinas e fenazinas eletrodepositados, são particularmente fáceis de ser formados (NAUJOK; DUEVEI; CORN, 1993). Foi demonstrado em (SVETLIČIČ et al., 1991) que a modificação de eletrodos de ouro com monocamadas de enxofre adsorvidas, realçaram a quimissorção do Azul de Metileno, atribuída à interação S-S entre os átomos de enxofre da monocamada e os átomos de enxofre do anel do *MB* (NAUJOK; DUEVEI; CORN, 1993; SVETLIČIČ et al., 1991). Entretanto, ainda não existe evidência espectroscópica para esclarecer a interação enxofre-enxofre. A verificação dessa interação requer uma espectroscopia vibracional suficientemente sensível para detectar monocamadas únicas. Nesse sentido foi reportado o uso da técnica de intensificação Raman por plasma de superfície (*SERS - Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) que possui sensibilidade suficiente e se mostrou eficiente para provar a orientação e a estrutura de moléculas corantes adsorvidas sobre eletrodos rugosos de prata e ouro (NAUJOK; DUEVEI; CORN, 1993; TOGNALLI et al., 2006). A adsorção de monocamadas de Azul de Metileno sobre superfícies de eletrodos de ouro policristalino modificadas com enxofre foi conseguida seguindo previamente o procedimento descrito em (BARNER; CORN, 1990) para filmes de ouro evaporado. Como mostrado em (SVETLIČIČ et al., 1991), a presença de uma quimissorção irreversível de monocamadas de enxofre realça a adsorção da primeira monocamada de Azul de Metileno. Esse incremento resulta na formação de uma onda secundária de adsorção bem definida no voltamograma cíclico (CV) do eletrodo em uma solução de 80 μ M de Azul de Metileno (Figura 36).

Figura 36 – Voltograma cíclico de uma solução de 80 μ M de *MB* (a) sobre uma superfície modificada de ouro com enxofre e (b) sobre um eletrodo de ouro. Os principais picos de oxirredução em ambos os voltagramas são devidos às espécies da solução. A forte adsorção para o eletrodo modificado com enxofre em aproximadamente -0,45 V é devida ao aumento da adsorção do *MB* pelo enxofre (NAUJOK; DUEVEI; CORN, 1993; BARNER; CORN, 1990).

A integração desse pico, para filmes de ouro policristalino, gera uma densidade de carga superficial de 29 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ que corresponde a uma superfície coberta com $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ de *MB*. Após o eletrodo de ouro ser removido da solução de Azul de Metileno, enxaguado com água e devolvido numa solução tampão isenta de *MB*, um novo voltamograma cíclico mostrou que as moléculas permanecem na superfície do eletrodo com praticamente a mesma superfície coberta (BARNER; CORN, 1990). As razões pelas quais se pode considerar a espectroscopia Raman uma poderosa ferramenta para estudar este tipo de nano sistemas são:

- A técnica é altamente específica através do espectro vibracional que pode ser usado como uma impressão digital das moléculas imobilizadas.
- Quando a *SERS* é possível, pode ser sensível a frações de monocamadas ou mesmo para moléculas individuais.
- Quando as mudanças ou deslocamentos das energias do modo vibracional relativas aos picos Raman estão presentes, elas evidenciam informações acerca da orientação molecular e as ligações.

Geralmente, tais informações são qualitativas, sendo possível uma determinação mais exata quando os modelos dos modos vibracionais moleculares e os tensores Raman são utilizados na análise dos espectros de espalhamento Raman.

2.3.2.1.3 Azul de Metileno em aplicações sensoras

A literatura reporta um vasto número de aplicações de diferentes corantes como elementos ativos dos sensores ópticos. Os corantes do grupo das fenotiazinas (tais como o *MB*), por exemplo, são empregados como componente chave de uma ampla variedade de sensores ópticos de oxigênio, utilizados na indústria e em laboratório (IMPERT et al., 2003; LEE et al., 2003). Esses sensores têm como princípio de funcionamento, a rápida re-oxidação pelo oxigênio da forma leuco do Azul de Metileno, que passa de um aspecto incolor à sua forma original azul brilhante.

A literatura reporta também o *MB* usado como indicador na sondagem do ambiente protonado dentro de filmes de Nafion[®], pois as moléculas do corante, incorporadas nos filmes, mostram deslocamentos espectrais que correspondem ao ambiente protonado circunvizinho (SEGER; VINODGOPAI; MAKAT, 2007).

As propriedades de indicador redox do *MB* também são usadas como método padrão para teste de agentes redutores, presentes em alimentos devido ao crescimento bacteriano (LEE; MILLS, 2003). Diversos indicadores de oxigênio, incluindo o produto comercial Ageless Eye[®], também usam o par redox *LMB-MB* como um sistema indicador chave (SMOLANDER; HURME; AHVENAINEN, 1997). O *MB* é usado também para análise quantitativa de agentes redutores em análise química, tais como glicose e ácido ascórbico (COOK; TOLLIVER; WILLIAMS, 1994; COOPER et al., 1999; LEE; MILLS, 2003; LEON, 1996; SANZ-MARTINEZ; RIOS; VALCÁRCEL, 1992). Na detecção de ácido ascórbico usando Azul de Metileno, uma série de métodos foi desenvolvida, baseados na foto-redução do *MB* para *LMB* pelo ácido ascórbico, através do mecanismo de supressão foto-redutivo e a subsequente medida de qualquer um deles (*MB* ou *LMB*) por espectrofotometria (LEE; MILLS, 2003; SANZ-MARTINEZ; RIOS; VALCÁRCEL, 1992) ou amperometria (COOPER et al., 1999; LEON, 1996). Grande parte da fotoquímica associada ao *MB* não se deve a seu primeiro estado excitado singleto, que tem um tempo de vida muito curto (358×10^{-12} s) (ATHERTON; HARRIMAN, 1993; BEDDARD; KELLY; VAN DER PUTTEN, 1990), mas à longa vida ($4,5 \times 10^{-6}$ s) e baixa energia (138 KJ/mol) do estado tripleto, de baixo rendimento quântico (0,52) (LEE; MILLS, 2003).

Acosta reportou em (2009) a análise da fotoluminescência do *MB* depositado em Si microporoso (dispositivo semelhante ao produzido neste trabalho) em interação com

O₂. A amostra foi inserida na câmara de ensaio (Figura 37) e sua emissão foi monitorada através do espectrofotômetro, conforme o arranjo experimental apresentado na Figura 38.

Figura 37 – Vista em corte da câmara utilizada para ensaio de sensibilidade em fotoluminescência do nanocompósito ao O₂. A câmara possui: (a) janela de vidro transparente ao laser de excitação, (b) substrato de Si contendo o filme de Si poroso com *MB* adsorvido, (c) base de fixação da amostra com altura ajustável, (d) tomada (tubo) de entrada de gases e (e) anéis de vedação. Imagem criada a partir do esquema apresentado em (ACOSTA, 2009).

Figura 38 – Diagrama esquemático do arranjo experimental para medição da sensibilidade do nanocompósito por fotoluminescência em ensaio com oxigênio. Imagem produzida a partir da descrição apresentada em (ACOSTA, 2009).

O dispositivo sensor foi inserido na câmara de vácuo (Figura 37), a uma pressão de 10^{-5} bar, e em seguida foram injetadas quantidades arbitrárias de oxigênio. Uma válvula solenóide foi usada para controlar a injeção do gás para o interior da câmara de vácuo. Para cada pulso elétrico enviado à válvula, uma determinada quantidade de gás foi enviada ao interior da câmara. O vácuo era restituído na câmara pelo fechamento da válvula solenóide e abertura da válvula manual HV-1. A pressão de oxigênio foi definida como unidades de uma escala arbitrária. O espectro de fotoluminescência (Figura 39) foi registrado no espectrofotômetro Raman Renishaw® usando a linha espectral 632.8 nm do laser de HeNe como fonte de excitação.

Figura 39 – Espectro de fotoluminescência do dispositivo *PSP* nanocompósito Si poroso/*MB* a variadas pressões de oxigênio. O laser que excitou a amostra tinha comprimento de onda de 632,8 nm e estava ajustado para incidir com potência de 0,9 mW.

Esses resultados foram surpreendentes, pois a amostra não apresenta um comportamento padrão dos dispositivos do tipo *PSP* convencionais, com supressão da luminescência por interação com o oxigênio. Ao contrário, o dispositivo teve sua fotoluminescência intensificada por interação do nanocompósito com o oxigênio. Uma provável justificativa para esse comportamento seria uma blindagem dos elétrons π da molécula fotoluminescente, promovida pela adsorção do oxigênio sobre a superfície do nanocompósito, criando uma espécie de cavidade. Dessa forma, a recombinação não radiativa do estado excitado no *MB* seria minimizada, aumentando a eficiência quântica fotoluminescente da molécula.

Essa hipótese sugere, então, que a superfície de adsorção do Si poroso se comporte como um agente supressor da luminescência do MB. A superfície, quando oxidada como no caso do dispositivo deste trabalho, idealmente não possui interação eletrônica com as moléculas adsorvidas, pois a camada oxidada tem a função de desacoplar eletronicamente a superfície do Si das moléculas fotoluminescentes. Entretanto, os resultados reportados em (ACOSTA, 2009) sugerem que durante processo de oxidação, permaneçam nanocristalitos de Si que interagem com o MB adsorvido, provocando supressão de sua luminescência.

Esse fenômeno mostrou-se reversível, pois tão logo foi removido o O₂ da câmara de ensaio, através da abertura da válvula HV-1 (Figura 38, pág. 81), o dispositivo voltou a emitir com a intensidade anterior, mesmo após várias repetições do processo.

Tais resultados se mostram surpreendentes e evidenciam o potencial das estruturas nanocompósitos a base de silício poroso para aplicações sensoras, sendo excelentes por facilitar sua integração em sistemas narizes eletrônicos.

Os resultados reportados em (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; PÉREZ-ORTÍZ et al., 2007; ACOSTA, 2009), obtidos em ensaios com variação da concentração estática de oxigênio, validaram e justificaram a realização dos ensaios com a estrutura de silício poroso oxidado com deposição de MB, indicando esse dispositivo como potencial sensor a ser aplicado para medição de pressão dinâmica do ar, uma vez que uma variação de fluxo altera a pressão dinâmica na superfície dos dispositivos, modulando a concentração de O₂ em interação com as moléculas sensíveis e, conseqüentemente, sua intensidade de emissão fotoluminescente.

2.3.2.2 Platina Octaetilporfirina (PtOEP)

Materiais fosforescentes ganham importância no desenvolvimento de *OLEDs* devido à sua eficiência superior às dos emissores singleto. (BALDO; THOMPSON; FORREST, 1999). Em materiais orgânicos, um quarto dos elétrons é excitado ao sistema singleto e três quartos são excitados ao sistema tripleto por bombeamento elétrico. Em materiais fosforescentes, a forte transição entre sistemas transfere as moléculas excitadas em singleto para o estado tripleto, resultando numa acumulação de todas as moléculas excitadas no sistema tripleto (BANSAL et al., 2006).

Os níveis de energia dos estados eletrônicos da 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfinaplatina(II), ou simplesmente Octaetilporfirina de Platina (PtOEP) são apresentados na Figura 40.

Figura 40 – Diagrama de energia da PtOEP. No diagrama são apresentadas as principais transições eletrônicas que podem ocorrer na molécula excitada. (SHAO; YANG, 2005)

A PtOEP possui diversas aplicações devido às suas propriedades de absorção e emissão. Os espectros de absorção óptica e emissão fotoluminescente da Platina Octaetilporfirina são mostrados na Figura 41.

Figura 41 - Espectros de (a) absorção (MEZYK et al., 2005) e (b) emissão fotoluminescente da PtOEP (KALINOWSKI et al., 2005).

No grupo dos complexos organometálicos, os complexos de porfirina-Platina (como a PtOEP) são largamente utilizados em aplicações *OLED* (BALDO et al., 1998; CLEAVE et al., 1999; HIGGINS et al., 2002; COCCHI et al., 2004). Em (SHAO; YANG, 2005) foi reportado um dispositivo fotovoltaico de heterojunção orgânica com uma camada de PtOEP (Figura 42). A Octaetilporfirina de Platina foi escolhida por sua capacidade de absorção óptica e por seus níveis de energia; estarem suficientemente próximos dos níveis das demais camadas do dispositivo, tornando a PtOEP uma eficiente doadora de elétrons para a camada do fulereno C_{60} .

Figura 42 – Imagem adaptada de (SHAO; YANG, 2005) que mostra a estrutura fotovoltaica de heterojunções orgânicas, baseada em materiais tripleto, dentre os quais a Octaetilporfirina de Platina (em destaque). Na parte inferior é apresentado o níveis de energias dos materiais que constituem as camadas da estrutura. *ITO* = óxido de estanho-índio; *PEDOT:PSS* = poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poliestireno sulfonado; *BCP* = 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina.

O'Brien et al. reportaram em (1999) um dispositivo eletroluminescente de estrutura semelhante que empregou a PtOEP. Nesse caso, os autores utilizaram uma fina camada de *BCP* como uma barreira para difusão de éxcitons a partir do *CBP* (4,4'-N,N'-dicarbazol-bifenil), melhorando a transferência de energia do *CBP* para a

PtOEP. Essa transferência de energia seria naturalmente pobre, devido à fraca sobreposição dos estados excitados das espécies.

A fluorescência da PtOEP é fortemente suprimida por transições S_1-T_1 , devido à intensificação do acoplamento spin-órbita pelo forte efeito atômico da Platina (EASTWOOD; GOUTERMAN, 1970). Os momentos de dipolo da transição singleto-triplete são intensificados, o que reduz o tempo de vida radiativo do estado tripleto T_1 da PtOEP na faixa de 100 a 200 μs (BALDO et al., 1998; EASTWOOD; GOUTERMAN, 1970). A transição T_1-S_0 (relaxação não radiativa do estado T_1 para o estado fundamental) é moderada, levando a uma alta eficiência quântica de fosforescência em soluções líquidas (EASTWOOD; GOUTERMAN, 1970) e matrizes sólidas (PAPKOVSKY, 1995; KALYANASUNDARAM, 1992), mesmo à temperatura ambiente, quando a PtOEP apresenta rendimento de fosforescência entre 0,2 e 0,5, dependendo da matriz onde as moléculas estão dispersas (KALINOWSKI et al., 2005). A Figura 43 mostra o efeito da temperatura sobre a fotoluminescência da PtOEP. Pode-se perceber ainda uma fraca emissão fluorescente (decaimento radiativo de S_1 a S_0).

Figura 43 – Espectro de fotoluminescência da PtOEP. Curvas levantadas para a faixa de temperatura de 20 a 80 °C (em intervalos de 10°C) (KALINOWSKI et al., 2005).

As moléculas fotoluminescentes são sensíveis à temperatura, pois o aumento da energia cinética cria estados eletrônicos que são caminhos para decaimento não radiativo dos elétrons excitados, ocasionando supressão da luminescência.

Alguns complexos organometálicos fosforescentes também apresentam sensibilidade ao oxigênio por supressão da luminescência, como descrito no item 2.1.1 do presente trabalho. O oxigênio molecular (com seu estado fundamental tripleto) é um excelente supressor da luminescência da PtOEP e têm sido publicados diversos dispositivos sensores que empregam esse princípio sensível. Uma breve revisão da literatura que reporta esses dispositivos sensores baseados na supressão da PtOEP é apresentada no item 2.3.2.2.1.

2.3.2.2.1 Dispositivos sensores baseados na PtOEP

Em (RHARBI; YEKTA; WINNIK, 1999) foi reportado um método de medição da difusão e permeabilidade de oxigênio de filmes poliméricos independentes sem a mistura do corante ao polímero. Nesse dispositivo, o filme polimérico atua como uma membrana para separar a fonte de oxigênio de um pequeno volume de admissão contendo o sensor, feito de uma resina polimérica contendo PtOEP. A estrutura do arranjo proposto é apresentada na Figura 44.

Figura 44 – Dispositivo publicado em (RHARBI; YEKTA; WINNIK, 1999). À direita são mostradas as camadas que constituem a estrutura: (1) disco pirex, (2) disco metálico com orifício central e furos para entrada e saída de gases, (3) o filme polimérico cuja permeabilidade ao oxigênio se deseja determinar, (4) disco de Teflon® com orifício central e (5) disco pirex revestido com o filme sensível baseado na PtOEP.

A medição da concentração de O_2 é de extrema importância em biosensores enzimáticos. Papkovsky reportou em (1995) um dispositivo sensível ao oxigênio pelo tempo de vida de fosforescência de uma membrana com moléculas de PtOEP capaz de detectar baixas concentrações do gás, em medições citológicas (Figura 45).

Figura 45 – Sistema de medição de oxigênio baseado em fibras ópticas (PAPKOVSKY, 1995).

O monitor de oxigênio apresentado consiste em uma fonte de luz de intensidade modulada, um trecho de fibra óptica bifurcada com elemento fosforescente ativo na extremidade (membrana), um arranjo de filtros ópticos, um foto receptor com filtro amplificador passa-faixa, filtro de baixa frequência de banda estreita e um sistema eletrônico de processamento e indicação.

Em (AMAO; MIYASHITA; OKURA, 2001) foi reportado um dispositivo sensor de oxigênio (basicamente uma estrutura *PSP*) baseado na supressão da fosforescência da PtOEP em matriz do copolímero poli(isobutil metacrilato-*co*-tetrafluorpropil metacrilato)). O dispositivo foi ensaiado utilizando-se uma metodologia muito semelhante à do presente trabalho. Foram obtidos os espectros de emissão da amostra e sua curva de resposta a diferentes concentrações de oxigênio (Figura 46).

Figura 46 – (a) Espectros de emissão de poli(IBM-*co*-TFPM)/PtOEP em 0, 20 e 100 % de O₂. (b) Curva de resposta a diferentes concentrações de O₂ (AMAO; MIYASHITA; OKURA, 2001).

O dispositivo apresentou elevada sensibilidade, especialmente para baixas concentrações de oxigênio. Porém, para aplicações PSP típicas, é desejável boa sensibilidade do filme em concentrações até 21% de oxigênio. Esse sensor não possui curva de resposta de modelamento fácil e regular nessa faixa de concentração. Adicionalmente, como sensor de oxigênio, a que se propõe no trabalho (AMAO; MIYASHITA; OKURA, 2001), o dispositivo não mostra desempenho satisfatório, uma vez que para concentrações acima de 20% de oxigênio, o filme apresenta baixa sensibilidade.

Contudo, a PtOEP mostrou-se muito sensível ao oxigênio, uma vez que, devido à elevada permeabilidade do gás no copolímero fluorado, o sensor quase foi levado à saturação.

Como se pode ver, a literatura reporta um grande número de trabalhos empregando a Octaetilporfirina de Platina como elemento ativo em dispositivos sensores que utilizam sua propriedade fotoluminescente. Isso motivou seu uso no presente trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentados os materiais e a metodologia empregada na execução do presente trabalho. Dessa forma, no item 3.1 são apresentados os materiais e descritos os procedimentos para fabricação dos dispositivos. Após a produção dos filmes sensores, esses foram caracterizados como descrito no item 3.2. Finalmente, os dispositivos foram ensaiados utilizando os materiais e procedimentos descritos no item 3.3 desta seção, a fim de se conhecer suas sensibilidades ao oxigênio, e conseqüentemente, à pressão aerodinâmica – aplicação cuja importância destacada já foi apresentada anteriormente.

3.1 Fabricação dos dispositivos

Nesta seção, são apresentados os materiais e procedimentos para a produção dos filmes sensíveis do nanocompósito de silício poroso/Azul de Metileno e os dispositivos poliméricos constituídos de matriz de poliestireno com moléculas de Octaetilporfirina de Platina nos itens 3.1.1 e 3.1.2, respectivamente.

3.1.1 Produção do nanocompósito Si poroso/Azul de Metileno (*ox.p.Si/MB*)

A produção dos filmes sensíveis baseados no nanocompósito de silício poroso/Azul de Metileno tem início no preparo das lâminas do substrato e corrosão eletroquímica do silício para formação dos poros – etapas descritas no item 3.1.1.1. Depois de formado o filme de silício poroso, a obtenção do nanocompósito ocorre após a deposição das moléculas fotoluminescentes e o recozimento térmico da estrutura formada. Essas etapas são descritas no item 3.1.1.2.

3.1.1.1 Produção dos filmes de silício poroso oxidado

O processo de obtenção dos filmes de silício poroso que foram utilizados neste trabalho consiste na anodização de lâminas de silício do tipo P, com resistividade de 10 a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$ e orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$. Para isso, as lâminas de silício passaram por uma prévia etapa de limpeza, convencional no processamento da microeletrônica (limpeza completa), que segue as etapas descritas adiante.

- 15 minutos em H_2SO_4 [98%]: H_2O_2 [38%] (3:1) a 105 °C;
- 10 minutos em água deionizada;
- 5 minutos em cascatinha (processo onde a amostra é mantida no interior de um béquer sob água corrente, a fim de que na formação de uma cascata, todo o líquido no interior do béquer seja substituído);
- 15 minutos em H_2O : NH_4OH [36%]: H_2O_2 [38%] (5:1:1) a 75 °C;
- 10 minutos em água deionizada;
- 5 minutos em cascatinha.

Após esta limpeza inicial, as lâminas foram metalizadas na parte posterior por meio da técnica de vaporização por filamento incandescente em vácuo a 4×10^{-6} Torr. Nessa etapa foi depositada uma camada de aproximadamente 500 nm de espessura de alumínio com pureza de 99,999%. Em seguida, as lâminas foram submetidas a recozimento térmico a 450 °C em ambiente de nitrogênio (N_2) por 30 minutos, a fim de promover a formação da liga alumínio-silício (Al-Si) e, assim, garantir um bom contato ôhmico.

Após a realização do recozimento térmico, as lâminas foram submetidas a uma última limpeza de desengorduramento (antes da anodização onde foram obtidos os filmes de silício poroso) utilizando-se tricloroetileno, acetona e isopropanol ferventes, nesta ordem, por 10 minutos cada, com o propósito de remover resíduos superficiais e garantir a fabricação de filmes de silício poroso de boa qualidade.

Para a formação do silício poroso, cada lâmina de silício cristalino foi colocada na célula eletrolítica de teflon (Figura 47 e Figura 48) contendo a solução de HF em etanol.

Figura 47 – Vista em corte da câmara de corrosão eletroquímica do silício para obtenção do silício poroso. (a) Filme de silício poroso, (b) ambiente da solução eletrolítica, (c) contraeletrodo de platina, (d) cavidade para contato da solução eletrolítica com a superfície da lâmina de silício, (e) placa cilíndrica de Teflon® para isolamento da lâmina de silício do ambiente da solução eletrolítica, (f) eletrodo metálico, (g) anel de borracha para vedação e limitação da superfície a ser corroída, e (h) lâmina de silício metalizada na base de contato com o eletrodo metálico.

Figura 48 – Célula de corrosão eletroquímica utilizada para a formação dos filmes de silício poroso no presente trabalho.

No interior da câmara, o silício cristalino é polarizado anodicamente em condição galvanostática. Para a formação do filme de Si poroso, foi aplicada corrente com densidade de 10 mA/cm^2 por 10 minutos, tempo suficiente para a formação de filme com espessura aproximada de $1 \text{ }\mu\text{m}$ (HUANCA, 2007). Para tal fim, foi utilizada a fonte de corrente contínua Keithley 236 modulável na faixa entre 0 e 100 mA (0-110V). A fonte recebe comandos programados previamente de um software desenvolvido em linguagem Labview®. Nesse processo de anodização, a lâmina de silício é o eletrodo de trabalho, e como contraeletrodo, foi utilizado um fio de platina em forma de anel em meio à solução eletrolítica logo acima da superfície polida da lâmina de Si. Essa forma circular, com diâmetro aproximado ao da região de formação do silício poroso, proporciona uma melhor distribuição do campo elétrico. Durante o processo de anodização agitou-se o eletrólito utilizando-se uma haste de teflon (acoplada a um motor posicionado logo acima da câmara de corrosão) com a finalidade de eliminar as bolhas de hidrogênio da interface Si/solução eletrolítica formadas durante a corrosão do silício. Esses cuidados permitem a obtenção de estruturas porosas mais homogêneas.

Após a formação do filme de silício poroso, cada amostra foi enxaguada em água deionizada durante 10 min. com a finalidade de eliminar resíduos de HF. O processo de secagem se inicia com tratamento em etanol durante 5 min., com a finalidade de remover as moléculas de água do interior dos poros. Em seguida, é inserido pentano (que permanece na cavidade de corrosão durante 5 minutos) com a finalidade de remover os resíduos de etanol, evitando desta forma, mudanças abruptas da tensão superficial nos poros, o que promoveria a quebra do filme poroso. A secagem das amostras é então concluída utilizando-se um jato suave de nitrogênio.

As amostras secas foram levadas a forno com atmosfera oxidante por 60 min. a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e, em seguida, 10 min. a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ para a formação de uma camada de óxido de silício na superfície da lâmina. Devido à maior reatividade do Si poroso em relação ao restante da superfície da lâmina de Si, este se oxida mais rapidamente. Dessa forma, esperava-se que, ao levar a lâmina à oxidação por tempo suficiente para se formar uma camada de óxido na superfície cristalina, seria formada uma camada de SiO_2 ainda mais espessa no filme de Si poroso (SALCEDO, 1998). Contudo, a amostra produzida no presente trabalho ainda apresentou emissão proveniente do Si poroso, como pode ser visto na caracterização apresentada no item 4.1.

3.1.1.2 Deposição do Azul de Metileno

O Azul de Metileno foi inicialmente diluído em etanol a uma concentração de 10^{-3} M, sabidamente a solução que apresenta adsorção mais eficiente do *MB* sobre o silício poroso em condições de pH não controlado (ACOSTA, 2009).

Em seguida, o Azul de Metileno foi depositado por meio da técnica de revestimento por rotação (*spin-coating*). Nesse processo, a solução foi gotejada sobre os substratos, que em seguida foram rotacionados durante 5 segundos a uma velocidade de 4000 rotações por minuto a fim de que as moléculas fossem homogeneamente espalhadas sobre a superfície das lâminas.

Figura 49 – Ilustração esquemática do revestimento por rotação (*spin coating*). A substância a ser depositada é gotejada sobre o substrato que é rotacionado.

Após a deposição, a estrutura foi lavada em água deionizada corrente a fim de se remover o excesso de Azul de Metileno depositado. Idealmente, a etapa de lavagem remove todo o *MB* excessivo e preserva as moléculas diretamente adsorvidas sobre a superfície do silício poroso na forma de uma monocamada molecular. Finalmente, a estrutura sofreu recozimento térmico por 30 minutos a 60°C a fim de remover tensões superficiais e consolidar a adsorção das moléculas do corante.

O nanocompósito resultante tem a estrutura simplificada ilustrada na Figura 50, com as moléculas de *MB* adsorvidas no interior dos poros.

Figura 50 – Ilustração de uma vista em corte da estrutura *ox.p.Si/MB*.

3.1.2 Produção dos dispositivos tipo *PSP* de PtOEP em poliestireno

A produção dos dispositivos tipo *PSP* de PtOEP em poliestireno tem início no preparo das lâminas do substratos de vidro, onde se depositam os filmes poliméricos. Essa preparação é descrita no item 3.1.2.1. Paralelo a isso, foi realizada a diluição das moléculas sensíveis no poliestireno, como descrito no item 3.1.2.2. Em seguida, foram realizadas a deposição dos filmes sobre os substratos e o recozimento térmico das estruturas resultantes, conforme descrito no item 3.1.2.3.

3.1.2.1 Preparação dos substratos de vidro

Para produção dos dispositivos *PSP* poliméricos, foram utilizadas lâminas de vidro polido (padrão de microscopia) como substrato de 1 mm de espessura e dimensões quadradas aproximadas de 10 mm de lado.

Inicialmente, todas as lâminas foram identificadas com numeração gravada no substrato a caneta com ponta de diamante. Em seguida, as lâminas foram lavadas com detergente em água potável, e em seguida, em etanol, e deixadas em imersão no álcool por 10 min. Os substratos foram, então, lavados com água deionizada. Para concluir essa etapa de limpeza, as lâminas foram mantidas em um béquer com água deionizada sob ultrassom por 20 min. e secas em forno a 120°C por 20 min. Em seguida, parte das lâminas limpas foi separada em um grupo de substratos a serem ativados pelo processo cujas etapas são descritas a seguir.

- Imersão em solução 1:1 de $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ por 6h em temperatura ambiente.
- Lavagem com água deionizada.
- Secagem a 120°C por 20 minutos.

As demais lâminas já estavam prontas para deposição do filme polimérico e foram devidamente separadas em petris e acondicionadas a temperatura ambiente.

3.1.2.2 Diluição das moléculas de PtOEP no poliestireno

Para a obtenção do polímero dopado, uma quantidade de 6 mg de PtOEP foi diluída em solução contendo 1g de Poliestireno e 5 mL de tolueno. Para homogeneização e diluição completa do PtOEP, a mistura foi condicionada em um béquer sob ultrassom durante 30 minutos.

3.1.2.3 Deposição da matriz polimérica sobre as lâminas de vidro

Os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro (ativadas e não ativadas) pelo processo de revestimento por rotação (*spin coating* – Figura 49), seguindo os mesmos procedimentos da deposição do *MB* sobre Si poroso, descritos no item 3.1.1.2. Finalmente, as lâminas foram levadas a um forno para recozimento a 60 °C por 24 horas.

Por simplificação, a partir deste ponto, será feita referência às amostras produzidas com substratos de vidro com superfície ativada e não ativada (processo descrito no item 3.1.2.1) apenas por “amostra ativada” e “amostra não ativada”, respectivamente.

3.2 **Caracterização dos dispositivos**

A fim de se conhecer a eficiência dos processos de produção dos dispositivos fabricados no presente trabalho, esses foram caracterizados por espectroscopia de fluorescência, seguindo a metodologia e os recursos apresentados nessa seção. Dessa forma, uma vez conhecido o espectro de fotoluminescência das moléculas sensíveis (PtOEP e *MB*), pôde-se compará-los aos espectros obtidos a partir dos ensaios preliminares de caracterização dos dispositivos construídos.

Para obtenção dos espectros dos sensores, foi utilizado um fluorímetro Varian modelo Cary Eclipse com parâmetros de leitura apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de configuração do fluorímetro para obtenção do espectro de fotoluminescência das amostras.

Modo de operação		Fluorescência
Comprimento de onda (λ)	Excitação	380 nm
	Emissão	600 ~ 780 nm
Fendas	Excitação	5 nm
	Emissão	5 nm
Filtros	Excitação	Automático
	Emissão	Aberto

Os ensaios foram realizados com os dispositivos no interior de uma câmara construída em alumínio com uma janela de vidro polido para entrada e saída da luz (Figura 51, pág. 98). A temperatura das amostras foi monitorada e mantida a 25 °C durante todas as medições.

3.3 Ensaios de sensibilidade dos dispositivos ao oxigênio

Depois de caracterizadas as amostras e comprovada a eficiência dos processos de fabricação, os dispositivos foram ensaiados com oxigênio a fim de se verificar sua sensibilidade a esse gás, e conseqüentemente, a possibilidade de seu emprego em aplicações *PSP*.

Assim, para obtenção dos espectros de fotoluminescência dos sensores, foi utilizado um fluorímetro Varian modelo Cary Eclipse, tendo como parâmetros de leitura, os dados mostrados na Tabela 2 (pág. 97).

Na Figura 51 são mostrados os detalhes em corte da câmara de ensaio, e ao lado, a imagem dos dispositivos sensores no interior da câmara real fixada ao suporte do fluorímetro.

Figura 51 – À esquerda, vista 3D e em corte da câmara de ensaios; à direita, imagem da câmara real com os filmes sensíveis depositados no interior da câmara fixada no suporte do fluorímetro. A câmara possui uma saída para os gases, aberta à atmosfera.

A temperatura das amostras foi mantida em 25°C. A mistura gasosa, injetada na câmara de ensaio, foi obtida através de uma associação de dois rotâmetros da Brooks Instrument Division – Emerson Process, modelo 1355 e mantida a uma vazão total de 2 L/min. A Figura 52 mostra o diagrama esquemático do arranjo experimental e os detalhes do sistema utilizado para a obtenção da mistura gasosa.

Figura 52 – Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para os ensaios de sensibilidade dos sensores poliméricos.

Nesse arranjo, a concentração de oxigênio (99,999% de pureza) no gás de carga (nitrogênio com pureza de 99,999%) foi controlada com o uso de rotômetros Brooks Instrument Division – Emerson Process, modelo 1355, a fim de se obter a variação da pressão parcial de oxigênio. A saída da câmara de ensaios é aberta à atmosfera, fazendo com que a pressão estática absoluta seja de 1 atm. Um detalhe dessa medição é que foi realizada no laboratório do CEPEMA-USP, localizado em Cubatão-SP, a cerca de 2 metros de altitude em relação ao nível do mar.

3.4 Levantamento dos tempos de resposta e regeneração dos dispositivos

Para o levantamento dos tempos de resposta e regeneração dos dispositivos sensores do presente trabalho, foi elaborado o arranjo experimental apresentado na Figura 53.

Figura 53 – Diagrama esquemático do arranjo experimental empregado para determinação dos tempos de resposta e regeneração dos dispositivos sensores do presente trabalho.

Os sensores (*ox.p.Si/MB* e *PtOEP/Poliestireno*) foram inseridos na câmara de ensaios e os gases injetados na câmara foram selecionados através da atuação das válvulas solenóides. As vazões foram mantidas em 2 L/min., monitoradas por meio de rotômetros Brooks Instrument Division – Emerson Process, modelo 1355. A intensidade de luminescência dos dispositivos foi monitorada aos comprimentos de onda de maior sensibilidade (determinados pelos espectros apresentados no item 4.2 do presente trabalho).

Os gases foram providos por cilindros contendo oxigênio (99,999% de pureza), nitrogênio (99,999% de pureza) e ar sintético seco (21% O_2 e 79% N_2 – mistura obtida com 99,999% de pureza).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente trabalho, foram produzidos dispositivos *PSP*, baseados nas duas estruturas clássicas (já apresentadas no item 2.2), que são: moléculas sensíveis depositadas diretamente sobre o substrato, e em meio a uma matriz polimérica transparente e permeável a O_2 . Assim, foram produzidos filme de um nanocompósito *ox.p.Si/MB*, e também moléculas de PtOEP diluídas em substrato de poliestireno.

Os sensores foram, inicialmente, caracterizados como descrito no item 3.2 e os resultados dessas caracterizações são mostrados no item 4.1. No item 4.2 são apresentados os espectros de fotoluminescência obtidos dos diferentes dispositivos sob variadas concentrações de oxigênio, de modo a recriar ambientes de diferentes pressões dinâmicas, uma vez que essas dependem diretamente da concentração de O_2 . As respostas dinâmicas dos sensores são mostradas no item 4.3.

4.1 Caracterização dos dispositivos

Para caracterização do nanocompósito de silício poroso e Azul de Metileno (*ox.p.Si/MB*), foi obtido o espectro de fotoluminescência da estrutura (Figura 54).

Figura 54 – Espectro de fotoluminescência do nanocompósito *ox.p.Si/MB* em ar.

As curvas obtidas são plenamente compatíveis com o espectro de emissão do Azul de Metileno (banda próxima a 645 nm). Porém, há uma banda de emissão na região de 680 nm, correspondente ao silício microporoso (ELHOUICHET; OUESLATI, 2001). Provavelmente, isso se deve à oxidação incompleta do filme poroso. Contudo, a caracterização mostra a eficiência do método de deposição do *MB*. Para caracterização dos dispositivos *PSP* de PtOEP depositado em matriz de poliestireno sobre as lâminas de vidro, foram obtidos seus espectros de fotoluminescência em atmosfera inerte (Figura 55).

Figura 55 – Espectros de emissão fotoluminescente das amostras de PtOEP em poliestireno excitadas com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda.

As curvas obtidas são plenamente compatíveis com o espectro de emissão da PtOEP (Figura 41, pág. 84), o que confirma sua presença na sua forma monomérica no filme depositado. A amostra ativada apresenta uma banda de emissão um pouco mais intensa (mas não predominante) na região de 680 nm, atribuída aos dímeros da Platina Octaetilporfirina, o que indica maior eficiência na diluição das moléculas fotoluminescentes na matriz depositada sobre superfície sem ativação.

4.2 Sensibilidade dos dispositivos ao oxigênio

Para investigar a sensibilidade dos dispositivos produzidos no presente trabalho, foram realizados ensaios onde a fotoluminescência das amostras foi monitorada a diferentes pressões de oxigênio, segundo os arranjos apresentados no item 3.3. Os resultados obtidos são apresentados nos itens 4.2.1 e 0 para os sensores nanocompósito *ox.p.Si/MB* e PtOEP em filmes de poliestireno, respectivamente.

4.2.1 Sensibilidade do nanocompósito de Si poroso/Azul de Metileno

Para investigar a sensibilidade dos nanocompósitos *ox.p.Si/MB* produzidos no presente trabalho, os sensores foram inicialmente expostos a ambientes com 0%, 21% e 100% de oxigênio. Dessa forma, foram obtidos os espectros de fotoluminescência das amostras para cada condição de exposição (Figura 56).

Figura 56 – Espectros de emissão do nanocompósito *ox.p.Si/MB* exposto a fluxo contínuo de misturas gasosas com diferentes concentrações de oxigênio. A amostra foi excitada com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda.

Na Figura 56, observa-se claramente uma banda de emissão bem definida que corresponde à fosforescência da molécula de Azul de Metileno, já o ombro na região de 680 nm corresponde à matriz do substrato (silício poroso). A fotoluminescência das moléculas de *MB* mostrou sensibilidade à presença de oxigênio, sofrendo diminuição da emissão. O mecanismo de supressão da fosforescência do *MB* pode ter sua origem na transferência de elétrons entre as moléculas excitadas e as moléculas de oxigênio, uma vez que o O_2 é um forte agente oxidante com estado fundamental tripleto.

A fim de se caracterizar esse dispositivo como sensor de pressão dinâmica, foram realizadas medidas de fotoluminescência em variadas concentrações de oxigênio. Considerando a intensidade de emissão em 645,07 nm (pico de emissão sensível, como pode ser visto na Figura 56), foi construído o gráfico de intensidade em função da concentração de oxigênio, mostrado na Figura 57.

Figura 57 – Resposta da amostra de *ox.p.Si/MB* (a diferentes concentrações de O_2 e intensidade de luminescência normalizada). A curva em azul é uma aproximação exponencial.

Os resultados mostram que os dispositivos apresentam boa sensibilidade para a faixa de medição de concentração de oxigênio de 0 a 100% e seguem um modelo exponencial de resposta, facilmente modelado em 1ª ordem, seguindo os parâmetros de ajuste da Tabela 3, apresentando erro padrão bastante reduzido.

Tabela 3 – Parâmetros de ajuste exponencial para a curva de resposta dos nanocompósitos *ox.p.Si/MB* a diferentes concentrações de oxigênio.

Equação		$y = a + b \times \exp\left(-\frac{x}{c}\right)$	Erro Padrão
Valores	a	0,47456	0,02513
	b	0,49953	0,02495
	c	0,37728	0,05332

As constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) dos dispositivos apresentados neste trabalho puderam ser obtidas a partir das curvas de Stern-Volmer levantadas experimentalmente. A partir dos dados da intensidade de emissão versus a concentração de oxigênio e utilizando o modelo de Stern-Volmer (equação 5) foi construído o gráfico do coeficiente de supressão fotoluminescente em função da pressão parcial de oxigênio (Figura 58).

Figura 58 – Curva de Stern-Volmer de uma das amostras de *ox.p.Si/MB*. Intensidade relativa de emissão fotoluminescente vs. pressão parcial relativa de oxigênio.

Observa-se na Figura 58 um comportamento linear do coeficiente de supressão fotoluminescente em função da pressão parcial de oxigênio, excetuando a região de baixa pressão. O coeficiente de Stern-Volmer para este dispositivo foi da ordem de 0,95, mostrando assim uma elevada sensibilidade da estrutura *ox.p.Si/MB*.

4.2.2 Sensibilidade dos dispositivos *PSP* de PtOEP em poliestireno

Para investigar a sensibilidade dos dispositivos *PSP* baseados nos filmes poliméricos produzidos no presente trabalho, os sensores foram inicialmente expostos a ambientes com concentrações de oxigênio de 0%, 21% (ar sintético seco) e 100%. Dessa forma, foram obtidos os espectros de emissão fotoluminescente das amostras ativada e não ativada (Figura 59).

Figura 59 – Espectros de emissão fotoluminescente (intensidade normalizadas) das amostras (a) ativada e (b) não ativada expostas a concentrações de 0, 21 e 100 % de O_2 em N_2 . As amostras foram excitadas com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda.

Os espectros da Figura 59 mostram que o pico de emissão da molécula de PtOEP não muda após o procedimento de ativação, já que a pequena diferença na posição do pico ($< 1,0$ nm) está dentro da margem de erro do espectrofotômetro. Por outro lado, é importante observar que a matriz polimérica utilizada na fabricação deste dispositivo não promoveu nenhuma mudança no comportamento óptico da molécula

e ainda permitiu separar as moléculas ativas, evitando assim a formação de dímeros ou trímeros. Essa eficiência na diluição das moléculas fotoluminescentes pode ser vista através dos espectros de emissão fotoluminescente, onde se observa uma pequena contribuição da emissão dos dímeros (banda na região de 680 nm).

Os espectros apresentados evidenciaram a sensibilidade da Tinta Sensível a Pressão baseada nessa molécula. Similarmente ao caso da amostra anterior (ox.p.Si/MB, item 4.2.1), foram realizados ensaios em várias concentrações de oxigênio e os resultados da intensidade do pico de emissão medida (em 645,07 e 644,05 nm para as amostras ativada e não ativada, respectivamente) em função da concentração de oxigênio foram apresentadas na Figura 60.

Figura 60 – Resposta normalizada das amostras (a) ativada e (b) não ativada, a diferentes concentrações de oxigênio. As curvas em vermelho e azul são aproximações linear (para concentrações de 0 a 21% de O₂) e exponencial (para concentrações de 0 a 100% de O₂), respectivamente.

Os sistemas de medição de pressão superficial por *PSP*, assim como sensores dedicados ao monitoramento de oxigênio do ar ambiente, operam na região de concentração de O₂ inferior a 21%. Nessa faixa, ambos dispositivos responderam com apreciável linearidade (erro padrão uma ordem de grandeza menor que o modelo exponencial – vide Tabela 4). Contudo, esses sensores não estão limitados a tais aplicações. Os resultados mostram que os dispositivos possuem boa sensibilidade para faixa de medição de concentração de 0 a 100% de O₂ e seguem um modelo exponencial de resposta, facilmente modelado em 1ª ordem, seguindo os parâmetros de ajuste da Tabela 4, apresentando erro padrão muito baixo.

Tabela 4 – Equações de aproximação linear e exponencial para as curvas de resposta das amostras ativada e não ativada.

		Amostra ativada		Amostra não ativada	
Equação		$y = a + bx$ (0 a 21% O ₂)	$y = a + b \times \exp(-x/c)$ (0 a 100% O ₂)	$y = a + bx$ (0 a 21% O ₂)	$y = a + b \times \exp(-x/c)$ (0 a 100% O ₂)
Valores	<i>a</i>	0,99403	0,31068	1,00267	0,27157
	<i>b</i>	-0,01193	0,68311	-0,01361	0,72703
	<i>c</i>		49,00406		47,2361
Erro Padrão	<i>a</i>	0,01336	0,0135	0,00569	0,0186
	<i>b</i>	10, 3E-4	0,01212	4,617E-4	0,01682
	<i>c</i>		2,266		2,89904

As constantes de Stern-Volmer (K_{SV}) dos dispositivos foram obtidas a partir do gráfico do coeficiente de supressão fotoluminescente versus a pressão parcial de oxigênio (Figura 61). Os valores obtidos após regressão linear de cada curva foram de $K_{SV} = 1,54$ e $1,85$ para a amostra ativada e a não ativada, respectivamente.

Figura 61 – Curvas de Stern-Volmer para as amostras ativada e não ativada. Eixo vertical: intensidade relativa de emissão. Eixo horizontal: pressão parcial relativa de oxigênio.

A Figura 61 mostra claramente que a ativação da superfície da matriz polimérica não melhorou da sensibilidade do dispositivo, uma vez que o valor de K_{sv} foi menor em relação à da amostra não ativada. Esse resultado revela que, para deposição de filmes sensíveis a base de poliestireno, não se faz necessária a ativação das superfícies dos substratos, o que é uma vantagem interessante por não trazer maiores complicações e custos ao processo de fabricação dos sensores que utilizam esse polímero como matriz de fixação das moléculas sensíveis.

4.3 Tempos de resposta e regeneração dos dispositivos sensores

Os tempos de resposta e regeneração dos dispositivos são parâmetros de fundamental importância para sensores. Dispositivos capazes de se regenerar apresentam sensibilidade sem que ocorram reações químicas irreversíveis com o elemento detectado, o que os tornaria descartáveis. Além disso, para dispositivos sensores, busca-se que os tempos de resposta e regeneração sejam reduzidos. Os dispositivos *PSP* do presente trabalho apresentam essas apreciáveis propriedades, como mostram os resultados apresentados nos itens 4.3.1 e 0 para os ensaios realizados com os nanocompósitos de Si poroso oxidado/Azul de Metileno e os dispositivos poliméricos dopados com PtOEP.

4.3.1 Tempos de resposta e regeneração dos nanocompósitos *ox.p.Si/MB*

A Figura 62 apresenta a resposta dinâmica de uma amostra de Azul de Metileno depositado em filme de silício poroso à modulação dos gases aos quais foi exposta. O sensor apresentou tempos de resposta e regeneração de 10,6 s e 42,3 s, respectivamente.

Figura 62 – Resposta temporal do nanocompósito *ox.p.Si/MB* à modulação dos gases. A amostra foi excitada com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda. O sensor apresentou tempos de resposta e regeneração de 10,6 e 42,3 segundos, respectivamente.

O tempo de regeneração significativamente mais elevado que o tempo de resposta pode ser atribuído a processos diferenciados de difusão nos poros da matriz de silício poroso, sendo mais rápido o processo de adsorção e mais lento o processo de dessorção. Contudo, para aplicações típicas das *PSP*, esses tempos são plenamente satisfatórios, uma vez que o regime permanente em ensaios em túneis de vento é obtido em tempos superiores a estes (KOSE, 2005).

4.3.2 Tempos de resposta e regeneração dos sensores de PtOEP em Poliestireno

A Figura 63 e a Figura 64 mostram as respostas dinâmicas das amostras ativada e não ativada à modulação dos gases, respectivamente.

Figura 63 – Gráfico de intensidade de luminescência da amostra ativada em função do tempo. A amostra foi excitada com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda. Nos instantes 0,5 e 2,5 minutos, iniciou-se o fluxo da mistura gasosa com oxigênio (21% e 100% de O_2 para as curvas de cor vermelha e azul, respectivamente). Nos instantes 1,5 e 3,5 minutos iniciou-se o fluxo de N_2 puro, novamente.

Figura 64 – Gráfico de intensidade de luminescência da amostra não ativada em função do tempo. A amostra foi excitada com feixe luminoso de 380 nm de comprimento de onda. Nos instantes 0,5 e 2,5 minutos, iniciou-se o fluxo da mistura gasosa com oxigênio (21% e 100% de O_2 para as curvas de cor vermelha e azul, respectivamente). Nos instantes 1,5 e 3,5 minutos iniciou-se o fluxo de N_2 puro, novamente.

Os dispositivos apresentaram diferentes tempos de resposta e regeneração, como mostra a Tabela 5. Os tempos foram definidos no instante em que a intensidade alcançou 95% do valor de estabilização – padrão reportado pela literatura (AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001). Um gráfico comparativo da dinâmica dos dispositivos em resposta a exposição a concentrações moduladas de 0% e 100% de oxigênio é apresentado na Figura 65.

Tabela 5 – Tempos de resposta e regeneração dos dispositivos *PSP* de PtOEP/Poliestireno.

Amostra	Tempo de Resposta (s)		Tempo de Regeneração (s)	
	0% → 21% O ₂	0% → 100% O ₂	21% → 0% O ₂	100% → 0% O ₂
Ativada	1,8	2,1	8,4	3,0
Não Ativada	7,3	6,6	13,2	13,2

Figura 65 – Resposta temporal das amostras ativada (curva de cor preta) e não ativada (curva de cor azul) à modulação dos gases.

As diferenças de tempos de resposta e regeneração das amostras (ativada e não ativada) provavelmente se devem a distinções de espessuras dos filmes, uma vez que há uma considerável diferença na intensidade de emissão (Figura 65) das amostras para mesmas áreas de incidência luminosa sobre os dispositivos.

Contudo, os dispositivos produzidos com poliestireno apresentam tempos de resposta inferiores e tempos de regeneração muito menores que os dispositivos produzidos em (AMAO; MIYASHITA; OKURA, 2001), por exemplo, onde foi reportada a síntese de um novo polímero fluorado, o poli(isobutil metacrilato-co-tetrafluorpropil metacrilato), e sua aplicação na obtenção de um dispositivo *PSP* produzido com a mesma molécula sensível do presente trabalho (PtOEP).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram o grande potencial dos dispositivos moleculares para aplicação em sensores químicos, utilizando-se suas propriedades ópticas. Adicionalmente, o fato de operarem na região óptica torna este tipo de dispositivos imune a ruídos eletromagnéticos que são altamente indesejáveis em dispositivos cujas respostas têm origem em sinais elétricos.

As matrizes de silício poroso e poliestireno mostraram-se adequadas para serem utilizadas como hospedeiras das moléculas ativas, já que os resultados da emissão fotoluminescente das moléculas adsorvidas nestes substratos apresentaram uma característica de emissão correspondente ao monômero da molécula ativa sem nenhuma interferência óptica do substrato. O resultado do dispositivo em substrato de silício poroso resulta relevante devido à sua possibilidade de integração na tecnologia do silício. Já os resultados dos dispositivos obtidos na matriz polimérica de poliestireno apontam à viabilidade de aplicação destas estruturas na fabricação de tintas para a medição de pressão dinâmica *in situ* na superfície de sistemas mecânicos.

O comportamento de supressão da emissão fotoluminescente em função da pressão parcial de oxigênio correspondente aos dispositivos no presente trabalho mostra uma característica linear com coeficientes de Stern-Volmer próximos ou maiores que a unidade, revelando a elevada sensibilidade destas estruturas. Os dispositivos baseados na molécula de PtOEP mostraram sensibilidade levemente superior à do dispositivo baseado em moléculas de Azul de Metileno.

Os resultados de tempo de resposta dos sensores mostraram uma forte dependência do tipo de matriz hospedeira. O dispositivo com a matriz de silício poroso apresentou um elevado tempo de resposta, se comparado com a matriz de poliestireno. Essa última, apesar de mostrar um melhor desempenho na resposta temporal, necessita de controle da espessura do filme, uma vez que filmes mais

espessos apresentam tempos de resposta maiores, como observado no presente trabalho.

5.2 Perspectivas Futuras

Os resultados do presente trabalho indicam o grande potencial das moléculas de Octaetilporfirina de Platina e Azul de Metileno para aplicações *PSP*. Contudo, não foram estudadas suas sensibilidades à temperatura e termo estabilidade. A literatura vem reportando trabalhos com dispositivos tipo *PSP* com duas espécies moleculares fotoluminescentes numa mesma matriz. Essas moléculas têm respostas diferentes à temperatura e à pressão. Dessa forma, é possível produzir dispositivos que permitam calibrar e ajustar mais facilmente sistemas de medição de pressão com compensação de temperatura.

Adicionalmente, não foram obtidos resultados de sensibilidade para nanocompósitos constituídos de PtOEP adsorvida em silício poroso oxidado ou Azul de Metileno diluído em matriz polimérica. Foram realizadas diversas tentativas de se diluir esse último corante em poliestireno, porém sem sucesso devido ao fato de ser solúvel apenas em solventes polares, ao contrário do poliestireno que é dissolvido em solventes apolares.

O grupo dispõe ainda de outras moléculas fotoluminescentes e outros polímeros, materiais esses que permitirão a obtenção de novos sensores utilizando a mesma técnica.

Em relação ao silício poroso, além da adsorção de novas moléculas fotoluminescentes sensíveis a pressão, há ainda a possibilidade de buscar integração com dispositivos eletrônicos (eletroluminescentes, fotoluminescentes etc.), cuja sensibilidade pode ser aproveitada para constituir estruturas compactas e de aplicação comercial.

Todas essas sugestões motivam a continuidade do trabalho em uma pesquisa de doutorado, além de unir o grupo em torno do desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos, utilizando o conhecimento já adquirido para produzir novos sensores de gases e integrá-los a sistemas de narizes eletrônicos.

REFERÊNCIAS

ABEYSINGHE, D. C. et al. **A novel MEMS pressure sensor fabricated on an optical fiber**. IEEE Photonics Technology Letters, v. 13, n. 9, p. 993-995, 2001.

ACOSTA, A. A. **Silício poroso funcionalizado com moléculas de azul de metileno para aplicações em sensores químicos**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ACOSTA, A. A. et al. **Nanocomposite of porous silicon and methylene blue molecules for optical gas sensor application**, ECS Transactions, v. 1, n. 14, p. 57-62, 2008.

AMAO, Y. **Probes and Polymers for Optical Sensing of Oxygen**. Microchimica Acta, v. 143, p. 1-12, 2003.

AMAO, Y.; MIYASHITA, T.; OKURA, I. **Novel optical oxygen sensing material: platinum octaethylphorphyrin immobilized in a copolymer film of isobutyl methacrylate tetrafluoropropyl methacrylate**, Reactive & Functional Polymers, v. 47, p. 49-54, 2001.

AMAO, Y.; ISHIKAWA, Y.; OKURA, I. **Green luminescent iridium(III) complex immobilized in fluoropolymer film as optical oxygen-sensing material**, Analytica Chimica Acta, v. 445, p. 177-182, 2001.

AMAO, Y.; TAKEUCHI, Y. **Materials for luminescent pressure-sensitive paint**, Frontiers in chemical sensors, v. 3, n. 6, p. 303-322. 2005.

ARRAND, H. F. et al. **Self-aligned porous silicon optical waveguides**. Electronics Letters, v. 33, n. 20, p. 1724-1725, 1997.

ARDIZZONE, S.; GABRIELLI, G.; LAZZARI, P. **Adsorption of Methylene Blue ad solid/liquid and water/air interfaces**. Physicochemical and Engineering Aspects, v. 76, p. 149-157, 1993.

ATHERTON, S. J.; HARRIMAN, A. **Photochemistry of intercalated methylene blue: photoinduced hydrogen atom abstraction from guanine and adenine.** Journal of the American Chemical Society, v. 115, n. 5, p. 1816-1822, 1993.

BAI, J. et al. **Metallic Single-Walled Silicon Nanotubes.** Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), v. 101, n. 9, p. 2664-2668, 2004.

BALDO, M. A.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. **Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices.** Pure Applied Chemistry, v. 71, n. 11, p. 2095-2106, 1999.

BALDO, M. A.; FORREST, S. R. **Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. Transient analysis of triplet energy transfer.** Physical Review B, v. 62, n. 16, p. 10958-10966, 2000.

BALDO, M. A. et al. **Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices.** Nature, v. 395, n. 6698, p. 151-154, 1998.

BANSAL, A. K. et al. **Absorption and emission spectroscopic characterization of platinum-octaethyl-porphyrin (PtOEP).** Chemical Physics, v. 330, p. 118-129, 2006.

BARILLARO, G.; NANNINI, A.; PIERI, F. **Dimensional constraints on high aspect ratio silicon microstructures fabricated by HF photoelectrochemical etching.** The Electrochemical Society, v.149, p. C180-C185, 2002.

BARNER, B. J.; CORN, R. M. **Electrochemical and vibrational spectroscopic studies of coadsorption: the formation of mixed monolayers of methylene blue and long-chain dithioethers at sulfur-modified polycrystalline gold surfaces.** Langmuir, v. 6, n. 5, p. 1023-1030, 1990.

BEDDARD, G. S.; KELLY, M. J.; VAN DER PUTTEN, J. M. **Picosecond study of the luminescence and transient absorption of methylene blue-polynucleotide complexes.** Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, n. 19, p. 1346-1347, 1990.

BELL, J. H. et al. **Surface pressure measurements using luminescent coatings.** Annual Review of Fluid Mechanics, v. 33, p. 155-206, 2001.

BISI, O.; OSSCINI, S.; PAVESI, L. **Porous Silicon: A quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics**. Surface Science Reports, v. 38, p. 1-126, 2000.

BOWYER, W. J.; XU, W.; DEMAS, J. N. **Determining oxygen diffusion coefficients in polymer films by lifetimes of luminescent complexes measured in the frequency domain**. Analytical Chemistry, v. 15, n. 76, p. 4347-4378, 2004.

CAMPBELL, A.; UTTAMCHANDANI, D. **Optical dissolved oxygen sensor based on sol-gel immobilization**. IEEE Proceedings Science, Measurement & Technology, v. 151, n. 4, p. 291-297 2004.

CANHAM, L. (Ed.). **Properties of Porous Silicon**. London: The Institution of Engineering and Technology, 1997. 416p.

CANHAM, L. T. **Laser dye impregnation of oxidized porous silicon on silicon wafers**. Applied Physics Letters, v. 63, n. 3, p. 337-339, 1993.

CAO, W.; DUAN, Y. **Optical fiber-based evanescent ammonia sensor**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 110, p. 252-259, 2005.

_____. **Optical fiber evanescent wave sensor for oxygen deficiency detection**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 119, p. 363-369, 2006.

CARRAWAY, E. R. et al. **Photophysics and Photochemistry of Oxygen Sensors Based on Luminescent Transition-Metal Complexes**. Analytical Chemistry, n. 63, p. 337-342, 1991.

CARROLL, B. F. et al. **Step Response of Pressure Sensitive Paints**. American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal, n. 3, v. 34, p. 521-526, 1996.

CECHELERO, G. S. **Sensores eletroquímicos para detecção de íons e medida de pH baseados em filmes de silício poroso**. 2007. 66p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CHARRIER, J. et al. **Optical Waveguides Fabricated from Oxidised Porous Silicon**. Journal of Porous Materials, n. 7, p. 243-246, 2000.

CHAU, H-L.; WISE, K. D. **An ultraminiature solid-state pressure sensor for a cardiovascular catheter.** IEEE Transactions on Electron Devices, n. 12, v. 35, 1988.

CLARK, S. K.; WISE, K. D. **Pressure sensitivity in anisotropically etched thin-diaphragm pressure sensor.** IEEE Trans. Electron Devices, v. ED-26, p. 1887-1896, 1979.

CLEAVE, V. et al. **Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs.** Advanced Materials, v. 11, n. 4, p. 285-288, 1999.

COCCHI, M. et al. **Highly efficient organic electrophosphorescent light-emitting diodes with a reduced quantum efficiency roll off at large current densities.** Applied Physics Letters, v. 84, n. 7, p. 1052-1054, 2004.

COOK, A. G.; TOLLIVER, R. M.; WILLIAMS, J. E. **The Blue Bottle Experiment Revisited: How Blue? How Sweet?** Journal of Chemical Education, v. 71, n. 2, p. 160-161, 1994.

COOPER, J. A. et al. **Photoelectrochemical Determination of Ascorbic Acid Using Methylene Blue Immobilized in α -Zirconium Phosphate.** Electroanalysis, v. 11, n. 17, p. 1259-1265, 1999.

CULLIS, I. G.; CANHAM, L. T.; CALCOTT, P. D. J. **The structural and luminescence properties of porous silicon.** Journal of Applied Physics, v. 82, n. 3, p. 909-965, 1997.

CUNNINGHAM, A. J. **Introduction to Bioanalytical Sensors: Techniques in Analytical Chemistry.** New York: Wiley-Interscience, 1998.

DI GIOVANNI, M. **Flat and Corrugated Diaphragm Design Handbook.** New York: Marcel Dekker, Inc., 1982.

DI MARCO, G. et al. **Luminescent Mononuclear and Dinuclear Iridium(III) Cyclometalated Complexes Immobilized in a Polymeric Matrix as Solid-State Oxygen Sensors.** Analytical Chemistry, n. 70, p. 5019-5023, 1998.

DING, Y. et al. **A surface micromachining process for suspended RF-MEMS applications using porous silicon**. Microsystem Technologies, v. 9, p. 470-473, 2003.

EASTWOOD, D.; GOUTERMAN, M. **Porphyrins XVIII. Luminescence of (Co), (Ni), Pd, Pt Complexes**. Journal of Molecular Spectroscopy, v. 35, p. 359-375, 1970.

EATON, K.; DOUGLAS, P. **Effect of humidity on the response characteristics of luminescent PtOEP thin film optical oxygen sensors**. Sensors and Actuators B, v. 82, n. 1, p. 94-104, 2002.

ELHOUCHE, H.; OUESLATI, M. **Photoluminescence properties of porous silicon nanocomposites**. Materials Science and Engineering B: Chemical, v. 79, n. 1, p. 27-30, 2001.

ENGLER, R. H.; KLEIN Chr. **Pressure sensitive paint systems for pressure distribution measurements in wind tunnels and turbomachines**. Meas. Sci. Technol. 11, p. 1077-1085, 2000.

FAGAN, S. B.; BAIERLE, R. J. MOTA, R. **Ab Initio Calculations for Hypothetical Material: Silicon Nanotubes**. Physical Review B, v. 61, p. 9994-9996, 2000.

FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, J. F. et al. **Novel oxygen sensitive complexes for optical oxygen sensing**. Talanta, 71, p. 242-250, 2007.

FÖLL, H. et al. **Formation and application of porous silicon**. Materials Science and Engineering R, v. 39, p. 93-141, 2002.

FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs and Applications**. Segunda Edição. New York: Ed. Springer-Verlag, 1996.

GALEAZZO, E. et al. **Porous Silicon Multilayers on narrow vertical walls for optical applications**, 1999. 4 p. Disponível em: <<http://complex.gmu.edu/people/peixoto/subpages/pubs/icmp99b.pdf>>. Acesso em 05 fev. 2009.

GOUIN, S.; GOUTERMAN, M. **Ideality of pressure-sensitive paint. II. Effect of annealing on the temperature dependence of the luminescence**. Journal of Applied Polymer Science, v. 77. p. 2805-2814, 2000a.

GOUIN, S.; GOUTERMAN, M. **Ideality of pressure-sensitive paint. III. Effect of the basecoat permeability on the luminescence behavior of the sensing layer.** Journal of Applied Polymer Science, v. 77. p. 2815-2823, 2000b.

_____. _____. **IV. Improvement of luminescence behavior by addition of pigment.** Journal of Applied Polymer Science, v. 77. p. 2824-2831, 2000c.

GOUTERMAN, M. **Oxygen quenching of luminescence of pressure sensitive paint for wind tunnel research.** Journal of Chemical Education, v. 74. n. 06, p. 697-702, 1997.

GUO, L. et al. **A novel sensor based on the porous plastic probe for determination of dissolved oxygen in seawater.** Talanta, n. 74, p. 1032-1037, 2008.

HARDEMAN, R. W. et al. **Porous silicon films: preparation and examination with surface and optical methods.** Surface Science, v. 152/153, p. 1051-1062, 1985.

HARTMANN, P.; MARC, J. P., LIPPITSCH, M. E. **Luminescence Quenching Behavior of an Oxygen Sensor Based on a Ru(II) Complex Dissolved in Polystyrene.** Analytical Chemistry, n. 67, p. 88-93, 1995.

HARTMANN, P.; TRETTNAK, W. **Effects of Polymer Matrices on Calibration Functions of Luminescent Oxygen Sensors Based on Porphyrin Ketone Complexes.** Analytical Chemistry, n. 68, p. 2615-2620, 1996.

HÉRINO, R. **Nanocomposite materials from porous silicon.** Materials Science and Engineering B, v. 69-70, p. 70-76, 2000.

HIGGINS, R. W. T. et al. **Energy transfer to porphyrin derivative dopants in polymer light-emitting diodes.** Journal of Applied Physics, v. 91, n. 1, p. 99-105, 2002.

HUANCA, D. R. **Estruturas multicamada de silício poroso para aplicação em dispositivos de cristais fotônicos.** 2007. 110p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

HUANCA, D. R. **Microtubos e nanotubos de silício fabricados por processos químicos e eletroquímicos**. 2010. 218p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

IMPERT, O. et al. **Kinetics and mechanism of a fast leuco-Methylene Blue oxidation by copper(II)-halide species in acid aqueous media**. Dalton Transactions, p. 348-353, 2003.

IZU, N. et al. **Development of Resistive Oxygen Sensors Based on Cerium Oxide Thick Film**. Journal of Electroceramics, n. 13, p. 703-706, 2004.

JARVIS, K. L. et al. **Impact of Thermal Oxidation on the Adsorptive Properties and Structure of Porous Silicon Particles**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 112, n. 26, p. 9717-9722, 2008.

Jl, H-F. et al. **Temperature-Independent Pressure-Sensitive Paint Based on a Bichromophoric Luminophore**. Applied Spectroscopy, v. 54, n. 6, p. 856-863, 2008.

KALINOWSKI, J. et al. **Photophysics of an electrophosphorescent platinum (II) porphyrin in solid films**. Journal of Chemical Physics, v. 122, n. 15, p. 154710-1-154710-16, 2005.

KALYANASUNDARAM, K. **Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes**. New York, U.S.A.: Academic Press, 1992. 624p.

KALYANASUNDARAM, K.; THOMAS, J. K. **Environmental effects on Vibronic Vand Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application in Studies of Micellar Systems**. Journal of the American Chemical Society, v. 99, n. 7, p. 2039-2044, 1977.

KHALIL, G. E. et al. **Dual luminophor pressure sensitive paint I. Ratio of reference to sensor giving a small temperature dependency**. Sensors and Actuators B: Chemical, n. 97, p. 13-21, 2004.

KING, K. A.; SPELLANE, P. J.; WATTS, R. J. **Excited-State Properties of a Triply Ortho-Metalated Iridium(III) Complex**. Journal of the American Chemical Society, v. 107, n. 5, p. 1431-1432, 1985.

KORDÁS, K. et al. **Optical properties of porous silicon. Part II: Fabrication and investigation of multilayer.** Optical Materials, v. 25, p. 257-260, 2004.

KOSE, M. E. **Multi-Luminophore Coatings for Pressure Sensitive Paint Applications.** 2005. 173p. Tese (Doutorado) – University of Florida, [Gainesville], Florida, EUA, 2005.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy.** 3th ed. New York: Springer Science+Business Media, 2006. 954p.

LEE, N. K. S. et al. **A flexible encapsulated MEMS pressure sensor system for biomechanical applications.** Microsystem Technologies, n. 7, p. 55-62, 2001.

LEE, S-K.; MILLS, A. **Novel photochemistry of *leuco*-Methylene Blue.** Chemical Communications, p. 2366-2367, v. 18, 2003.

LEE, S-K.; OKURA, I. **Photoluminescent determination of oxygen using metalloporphyrin-polymer sensing systems.** Spectrochimica Acta Part A, n. 54, p. 91-100, 1998.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principles of Biochemistry.** 3. ed., New York: W. H. Freeman Company, 2001.

LEON, L. E. **Amperometric flow-injection method for the assay of L-ascorbic acid based on the photochemical reduction of Methylene Blue.** Talanta, v. 43, n. 8, p. 1275-1279, 1996.

LÉTANT, S.; VIAI, J. C. **Energy transfer in dye impregnated porous silicon.** Journal of Applied Physics, v. 82, n. 1, p. 397-401, 1997.

LIU, T.; SULLIVAN, J. P. **Pressure and Temperature Sensitive Paints.** Berlin: Springer, 2005. 328p.

LIU, J. et al. **Micromachined channel/pressure sensor system for micro flow studies.** In: The 7th International Conference Solid-State Sensors and Actuators, 1993, Yokohama, Japão. p. 995-997.

LOVE, J.C. et al. **Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a form of Nanotechnology**. Chemical Reviews, v. 104, n. 4, p. 1103-1170, 2005.

LUCENA, P. R. et al. **Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural**. Cerâmica, 50, p. 138-144, 2004.

MA, B. et al. **Synthetic Control of Pt...Pt Separation and Photophysics of Binuclear Platinum Complexes**. Journal of American Chemical Society, v. 127, n. 1, p. 28-29, 2005.

McCULLOCH, S.; UTTAMCHANDANI, D. **Development of micro-optodes using sol-gel immobilization**. IEEE Proceedings Science, Measurement & Technology, v. 144, n. 6, p. 241-246, 1997.

MEZYK, J. et al. **Triplet exciton interactions in solid films of an electrophosphorescent Pt (II) porphyrin**. Applied Physics Letters, v. 86, n. 11, p. 111916-1-111916-3, 2005.

MILLS, A. et al. **Use of Luminescent Gold Compounds in the Design of Thin-Film Oxygen Sensors**. Analytical Chemistry, n. 69, p. 2842-2847, 1997.

MILLS, A.; LEPRE, A. **Controlling the Response Characteristics of Luminescent Porphyrin Plastic Film Sensors for Oxygen**. Analytical Chemistry, n. 69, p. 4653-4659, 1997.

MIYAHARA, Y.; TSUKADA, K.; MIYAGI, H. **Field-effect transistor using electrolyte as a new oxygen sensor**. Journal of Applied Physics. v. 7, n. 63, p. 2431-2434, 1988.

MOOS, R. et al. **Temperature-independent resistive oxygen exhaust gas sensor for lean-burn engines in thick-film technology**. Sensors and Actuators B: Chemical, n. 93, p. 43-50, 2003.

MOSHAROV, V.; RADCHENKO, V.; FONOV, S. **Luminescent Pressure Sensors in Aerodynamic Experiment**. Moscow: Cent. Aerohydrodynamic. Institute, CWA. Int. Corp., 1997. 151.

NAUJOK, R. R.; DUEVEI, R. V.; CORN, R. M. **Fluorescence and Fourier Transform Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements of Methylene**

Blue Adsorbed onto a Sulfur-Modified Gold Electrode. Langmuir, n. 9, p. 1771-1774, 1993.

NECHITAILOV, A. A.; ASTROVA, E. V.; KUKUSHKINA, YU. A. **Gravimetric method to find internal surface of macroporous silicon membranes.** Physica Status Solidi C, v. 4, n. 6, p. 1923-1927, 2007.

O'BRIEN, D. F. et al. **Improved energy transfer in electrophosphorescent devices.** Applied Physics Letters, v. 74, n. 3, p. 442-444, 1999.

PAPKOVSKY, D. B. **New oxygen sensors and their application to biosensing.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 29, p. 213-218, 1995.

PARKHUTIK, V. **Porous silicon-mechanisms of growth and applications.** Solid-State Electronics, v. 43, n. 6, p. 1121-1141, 1999.

PÉREZ-ORTÍZ, N. et al. **Determination of the permeability (Dk) of contact lenses with a fiber-optic luminescent sensor system.** Sensors and Actuators B: Chemical, n. 126, p. 394-399, 2007.

PICKERING, C. et al. **Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon.** Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 17, p. 6535-6552, 1984.

PRAMANIK, C. et al. **Design, Fabrication, Testing and Simulation of Porous Silicon Based Smart MEMS Pressure Sensor.** In: The 18th International Conference on VLSI Design realizado conjuntamente com a 4th International Conference on Embedded Systems Design (VLSID'05), 2005, Calcutá, Índia. p. 235-240.

PROUD, R. **VRP transducers for low-pressure measurement.** Sensors, p. 20-22, 1991.

RAIMUNDO, D. S. **Nanoestruturas metálicas e de silício para intensificação de campo próximo.** 2009. 125p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RHARBI, Y.; YEKTA, A.; WINNIK, M. A. **A Method for Measuring Oxygen Diffusion and Oxygen Permeation in Polymer Films Based on Fluorescence Quenching**. Analytical Chemistry, n. 71, p. 5045-5053, 1999.

RONDA, C. **Luminescence: From Theory to Applications**. WILEY-VCH, 2008.

ROTH, T. P. **Ruthenium(II) diimine complexes for luminescence-based oxygen sensors and Impedance spectroscopy of nitrogen dioxide-sensitive polymeric membranes**. 2000. 269p. Tese (Doutorado) – Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, 2000.

SALCEDO, W. J. **Contribuição ao desenvolvimento de sensores com silício poroso**. 1994. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

_____. **Silício poroso como material fotônico**. 1998. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SALCEDO, W. J.; RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J.; RUBIM, J. C. **Photoluminescence quenching effect on porous silicon films for gas sensors application**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 60, n. 5, p. 1065-1070, 2004.

SANZ-MARTINEZ, A.; RIOS, A.; VALCÁRCEL, M. **Photochemical determination of ascorbic acid using unsegmented flow methods**. The Analyst, v. 117, n. 11, p. 1761-1765, 1992.

SCHWEITZER, C.; SCHMIDT, R. **Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen**. Chemical Reviews, n. 103, p. 1685-1757, 2003.

SEGAL, M. et al. **Extrafluorescent electroluminescence in organic light-emitting devices**. Nature Materials, v. 6, p. 374-378, 2007.

SEGER, B.; VINODGOPAI, K.; KAMAT, P. V. **Proton Activity in Nafion Films: Probing Exchangeable Protons with Methylene Blue**. Langmuir, v. 23, n. 10, p. 5471-5476, 2007.

SHAO, Y.; YANG, Y. **Efficient Organic Heterojunction Photovoltaic Cells Based on Triplet Materials**. Advanced Materials, v. 17, p. 2841-2844, 2005.

SMOLANDER, M.; HURME, E.; AHVENAINEN, R. **Leak indicators for modified-atmosphere packages**. Trends in Food Science & Technology, v. 8, n. 4, p. 101-106, 1997.

SVETLIČIČ, V. et al. **Electrochemical evidence of two-dimensional surface compounds of heterocyclic molecules at sulphur-covered gold and platinum, Part I. Methylene Blue**. Journal of Electroanalysis Chemical, v. 312, p. 205-218, 1991.

TEYSOOT, A. et al. **Anodic grafting of organic groups on the silicon surface**. Electrochimica Acta, v. 47, n. 16, p. 2565-2571, 2002.

TOGNALLI, N. G. et al. **Exploring Three-Dimensional Nanosystems with Raman Spectroscopy: Methylene Blue Adsorbed on Thiol and Sulfur Monolayers on Gold**. Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 1, p. 354-360, 2006.

TRIMMER, W. **Micromechanics and MEMS: Classic and Seminal Papers to 1990**. WILEY-IEEE Press, 1997. 720p.

TSUBOI, T.; MURAYAMA, H.; PENZKOFER, A. **Energy transfer in a thin film of TPD fluorescent molecules doped with PtOEP and Ir(ppy)₃ phosphorescent molecules**. Applied Physics B: Lasers and Optics, v. 81, p. 93-99, 2005.

TSUBOI, T.; TANIGAWA, M. **Optical characteristics of PtOEP and Ir(ppy)₃ triplet-exciton materials for organic electroluminescence devices**. Thin Solid Films, v. 438-439, p. 301-307, 2003.

TSUBOI, T.; WASAI, Y.; NABATOVA-GABAIN, N. **Optical constants of platinum octaethyl porphyrin in single-layer organic light emitting diode studied by spectroscopic ellipsometry**. Thin Solid Films, v. 496, p. 674-678, 2006.

TUFTE, O. N.; CHAPMAN, P. W.; LONG, D. **Silicon diffused-element piezoresistive diaphragm**. Journal of Applied Physics, v.33, p. 3322 – 3327, 1962.

TURRO, N. J. **Modern Molecular Photochemistry**. Sausalito, California: University Science Books, Mill Valley, 1991. 611p.

VERICAT, C.; REMES LENICOV, F. R.; TANCO, S.; ANDREASEN, G.; VELA, M. E.; SALVAREZA, R. C. **Building Complex Two-Dimensional Structures: Methylene Blue on Self-Assembled Monolayer-Covered Au(111)**. The Journal of Physical Chemistry B, v. 106, n. 35, p. 9114-9121, 2002.

WAGNER, C.; FRANKENBERGER, J.; DEIMEL, P. P. **Optical pressure sensor based on a mach-zehnder interferometer integrated with a lateral a-Si:H p-i-n photodiode**. IEEE Photonics Technology Letters, v. 5, n. 10, p. 1257-1259, 1993.

WOLFBEIS, O. S. **Materials for fluorescence-based optical chemical sensors**. Journal of Materials Chemistry, v. 15, p. 2657-2669, 2000.

WONGMANEROD, C.; ZANGOIE, S.; ARWIN, H. **Determination of pore size distribution and surface area of thin porous silicon layers by spectroscopic ellipsometry**. Applied Surface Science, v. 172, n. 1-2, p. 117-125, 2001.

XU, M. G.; GEIGER, H.; DAKIN, J. P. **Fiber grating pressure sensor with enhanced sensitivity using a glass-bubble housing**. IEEE Electronics Letters, v. 32, n. 2, 1996.

XU, M. G. et al. **Optical in-fiber grating high pressure sensor**. IEEE Electronics Letters, v. 29, n. 4, 1993.

YARIV, E. et al. **Efficiency and photostability of dye-doped solid-state lasers in different hosts**. Optical Materials, v. 16, n. 1-2, p. 29-38, 2001.

ZHANG, H. et al. **Preparation and oxygen sensing properties of a sol-gel derived thin film based on a covalently grafted ruthenium(II) complex**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 123, p. 508-515, 2007.

ZHAO, Z.; MALINOWSKI, E.R.. **Determination of the Hydration of Methylene Blue Aggregates and Their Dissociation Constants Using Visible Spectroscopy**. Applied Spectroscopy, v. 53, p. 1567-1574, 1999.

ZELELOW, B. et al. **Dual luminophor pressure sensitive paint II. Lifetime based measurement of pressure and temperature**. Sensors and Actuators B: Chemical, n. 96, p. 304-314, 2003.