

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



HAROLDO DE ALMEIDA GUERREIRO

**ESTUDO DA ALUMINA ANÓDICA POROSA COMO SENSOR
PARA DIFERENTES GASES**

SÃO CARLOS - 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

HAROLDO DE ALMEIDA GUERREIRO

**ESTUDO DA ALUMINA ANÓDICA POROSA COMO SENSOR
PARA DIFERENTES GASES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física – PPGFIS, da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, para obtenção do título de Doutor em Física, com concentração na área da Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos - 2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G934ea

Guerreiro, Haroldo de Almeida.

Estudo da alumina anódica porosa como sensor para diferentes gases / Haroldo de Almeida Guerreiro. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

110 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Fotoluminescência. 2. Alumina porosa. 3. Detector óptico. 4. Álcool. I. Título.

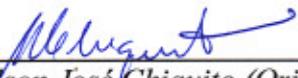
CDD: 535.35 (20^a)

HAROLDO DE ALMEIDA GUERREIRO

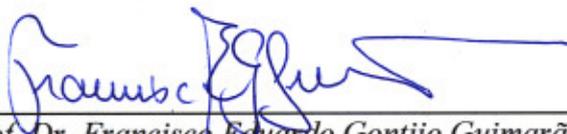
Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de doutor em
ciências.

Aprovado em: 18 de abril de 2013

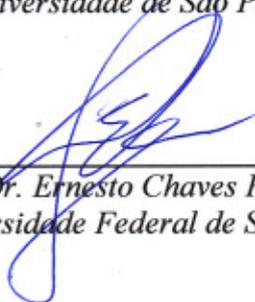
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Adenilson José Chiquito (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães
Universidade de São Paulo - IFSC



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
Universidade Federal de São Carlos - DQ



Prof. Dr. Alexandre J. de Castro Lanfredi
Universidade Federal do ABC - CMCC



Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino
Universidade Federal de São Carlos - DFQM - Sorocaba

DEDICATÓRIA

Ao meu querido pai Raymundo d'Araújo Guerreiro (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Amazonas (UFAM), pelo real interesse em qualificar sempre mais seus docentes e aos meus colegas do Departamento de Física – UFAM, pelo incentivo e carga horária redistribuída.

À Universidade Federal de São Carlos, pelos professores, técnicos e todo recurso material que foi colocado a minha disposição como aluno e as vezes até como colega-funcionário.

Ao Instituto de Física de São Carlos (USP), pelos 2 primeiros anos de muita disponibilidade mesmo sem ser um aluno oficial.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Capes, por quase dois anos e meio de bolsa e computador adequado.

Ao meu orientador e colega Prof. Dr. Adenilson José Chiquito, pela sua decisão de orientação sem a qual eu poderia ter voltado atrás e por todo seu esforço e orientação para levar esta empreitada até ao fim.

Ao Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães, pelo seu incentivo persuasivo desde Manaus e todo apoio e recurso providenciado no Instituto de Física de São Carlos - IFSC. Também por sua coragem em propor algo bem novo e importante.

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira que me acolheu totalmente no seu grupo e orientação dispondo todos equipamentos da eletroquímica e com isso possibilitando praticamente toda execução deste trabalho no LIEC Química.

À Prof.^a Dra. Odíla Florêncio, pela grande boa vontade e sempre ajuda em tudo que foi necessário como coordenadora do programa de pós-graduação da física da UFSCar

Aos meus colegas que sempre se mostraram disponíveis à colaborar, Luís Borrero, Alexandro Zimer, Marcio Daldin, Evaldo, Roberto, Emerson, Manoela, Paola, Renato, Dr. Francisco Trivinho-Strixino e todos do laboratório Liec.

À Terezinha Gagli da biblioteca setorial do departamento de física – UFSCar.

À minha maior incentivadora que na prática tem pago um alto preço para meu êxito real, minha esposa Elaine e aos meus filhos, Gabriel e Bruno que adaptaram suas vidas com boa vontade para a conclusão desta tese.

À minha mãe Perpétua, meus irmãos e prima Lourdes que resolveram tudo que puderam em Manaus para eu ficar totalmente dedicado.

Ao meu amigo Dr. Kelson Mota do depto. de Química da UFAM pelo seu incentivo desde à muito tempo e sua colaboração direta na escrita da tese.

À Igreja Presbiteriana de São Carlos com toda recepção possível para me sentir sempre em família.

À Igreja Presbiteriana de Manaus e seus pastores que me apoiam principalmente em secreto.

RESUMO

No presente projeto estudamos a alumina anódica porosa como uma possível aplicação em sensores gasosos de grande sensibilidade. Inicialmente buscamos uma configuração da alumina anódica porosa e o tipo de gás ou vapor em que ambos se combinassem com grande sensibilidade ao se observar a fotoluminescência deste material. Além disso, buscamos entender o mecanismo de detecção da substância para um alcance mais amplo e otimização do uso da alumina como sensor. Uma fabricação já muito testada com o ácido oxálico mudando apenas o tempo de anodização para uma mesma voltagem ou densidade de corrente foi adotada para uma pequena variação de amostras com bom ordenamento. Foram ainda produzidas amostras com e sem abertura dos poros. As propriedades ópticas do filme de poros assim obtido foram investigadas pela fotoluminescência (PL) emitida perpendicularmente a estes poros enquanto se submetia o filme a uma atmosfera controlada de vapor de etanol ou metanol. O controle nos parâmetros de concentração do vapor e temperatura foi possível pela construção e uso de uma célula termostatizada adaptada a um espectrofluorímetro. O espectro de cada amostra foi monitorado com o tempo uma vez que a deposição dos álcoois na célula foi feita com micro-seringa em fase líquida para então se evaporar. Esta direção perpendicular da emissão da luminescência da alumina permitiu que a oscilação da PL já conhecida se apresentasse agora com picos muito mais definidos e, portanto bem mais resolução para as alterações em comprimentos de onda. Além disso, manifestou a presença separável dos modos TE e TM na luminescência para algumas amostras feitas em maior concentração de ácido oxálico no eletrólito. A sensibilidade ao vapor de etanol para esta técnica de PL permitiu perceber concentrações de etanol muito menores que as outras até então alcançadas usando silício poroso. Construiu-se também uma hipótese para a modificação da luminescência pelo vapor de etanol baseando-se nos estudos sobre a fonte da luminescência deste material e da construção do padrão de interferência tipo Fabry-Perot que o filme produz. A adsorção das moléculas de etanol/metanol pelo seu hidróxido OH, nos centros de cor F^+ ao longo das superfícies dos poros, modifica a posição média longitudinal das fontes da luminescência numa geometria crítica (próximo da reflexão interna total), que muda rapidamente a refletividade da interface poros/ar, alterando todo o sistema Fabry-Perot para esta configuração adotada, i.e., PL perpendicular aos poros. A simples mudança da emissão da luminescência frontal do filme para a lateral forneceu uma oscilação de picos com largura de dispositivos lasers sem que se necessitasse confinar opticamente este filme como no caso de sensores de silício poroso. Esta configuração pode ter contribuído ou ser a responsável pela grande sensibilidade (em relação aos sensores porosos ópticos para etanol como o de silício poroso) já que usa a parte da luminescência que interage com mais poros expostos ao vapor de etanol. O comportamento reversível e com melhor resposta justamente em temperatura ambiente, qualifica o sistema AAP para se construir curvas de calibração, assim como para diversos tipos de uso em sensores que interferem muito pouco na concentração do vapor. O comportamento temporal do espectro de uma amostra, sob vapor de etanol, pode ser devido a uma mudança mais rápida na refletividade

da interface poros/ar para esta PL “rasante” escolhida que está em um ângulo interno próximo do da reflexão interna total. A alteração na refletividade para este tipo de sistema Fabry-Perot e confinado provoca mudanças tanto na forma da oscilação do espectro semelhante à mudança no coeficiente de *finesse* como no deslocamento da posição dos picos em comprimentos de onda.

Palavras-chave: Alumina Anódica Porosa. Sensor Óptico. Sensor Gasoso. Etanol. Fotoluminescência.

ABSTRACT

In this project we studied the porous anodic alumina as a possible application in gas sensors with high sensitivity. Initially we seek a configuration of anodic porous alumina (PA) and the type of gas or vapor in which both matched with great sensitivity by observing the photoluminescence of this material. Furthermore we sought to understand the mechanism of detecting the substance to a broader reach and optimizing the use of alumina sensor. A manufacturing already well tested with oxalic acid, only changing the anodization time for the same voltage or current density, was adopted for a small variation of samples with good ordering. Samples were also produced with and without pore opening. The optical properties of the porous film thus obtained were investigated by photoluminescence (PL) emitted perpendicularly to these pores, while the film was subjected to a controlled atmosphere of vapor of ethanol or methanol. The control parameters of temperature and vapor concentration was possible by the construction and use of a thermostated cell adapted to a spectrofluorimeter. The spectrum of each sample was monitored with time since deposition of alcohols in the cell was made with micro-syringe into the liquid phase and then evaporate. This perpendicular direction of luminescence emission of alumina allowed the oscillation of the already known PL presents peaks with much more defined and so much more resolution for changes in wavelength. Furthermore, it expressed the presence of the TE and TM modes separately in luminescence for some samples made at a higher concentration of oxalic acid in the electrolyte. The sensitivity to ethanol vapor for this PL technique allows detection of ethanol concentrations much smaller than the other until now achieved by using porous silicon. Based on studies about the source of the luminescence of the material and the construction of the interference pattern produced by the film type Fabry-Perot, a hypothesis was constructed for the modification of luminescence by ethanol vapor. Adsorption of molecules of ethanol/methanol by its hydroxide OH^- , in the color centers F^+ along the surfaces of the pores, modifies the average longitudinal position of the sources of luminescence in a critical geometry (near total internal reflection), which changes rapidly the reflectivity of the interface pores/air, altering the entire Fabry-Perot system for this adopted configuration, i.e., PL perpendicular to the pores. The simple change of the luminescence emission from frontal to lateral direction of the film provided an peak oscillation with lasers devices width, without the need to optically confine this film, as in the case of porous silicon sensors. This configuration may have contributed to or be reason for the great sensitivity (relative to the optical porous sensors for ethanol as the porous silicon) as it uses the part of the luminescence that interacts with more pores exposed to ethanol vapor. The reversible behavior and with better response just at room temperature, qualifies the PA system for construction of curves calibration, as well for various types of use in

sensor which interfere very little in vapor concentration. The temporal behavior of the spectrum of a sample, under ethanol vapor, may be due to a rapid change in reflectivity of the interface pores/air for this selected PL "grazing", at an angle close to the internal total internal reflection. The change in reflectivity for this type of Fabry-Perot system and confined causes changes in both the shape of the spectrum oscillation, similar to the change in the coefficient of *finesse*, as in the displacement of the peak position in wavelengths.

Keywords: Porous Anodic Alumina (PAA). Optical Sensor. Gas sensor. Ethanol. Photoluminescence.

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Cronologia de publicações sobre a possível origem da luminescência das AAP.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 2 - Parâmetros usados na anodização (<u>galvanostático</u>) das amostras estudadas.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 3 - Parâmetros usados nas etapas (1) e (2) de anodização (<u>potenciostático</u>) das amostras estudadas.</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 4 – Posição, Deslocamento e Intensidade dos picos máximos para 2 amostras fabricadas com concentrações molares de ácido oxálico diferentes. Espectros obtidos sob mesma concentração de etanol.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 5. Pressões de Vapor para o etanol em 4 diferentes temperaturas.....</i>	<i>109</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Lingotes de alumínio reciclado. Adaptado da “Como funciona a reciclagem de latas de alumínio”</i>	20
<i>Figura 2 - Processo geral da obtenção do alumínio desde a bauxita, do óxido de alumínio (alumina) até aos lingotes de alumínio.</i>	21
<i>Figura 3 - Representação das ligações químicas do alumínio com os oxigênios, na alumina cristalina (corundum).</i>	22
<i>Figura 4 - Forma cristalina da alumina (corundum) com traços de alguns metais.</i>	23
<i>Figura 5 - Molécula da alumina mostrando as três ligações de cada átomo de alumínio com 2 dois átomos de oxigênio.</i>	23
<i>Figura 6 - Cristal de alumina vista lateral (001). Os “átomos” vermelhos são os de oxigênio e os amarelos de alumínio.</i>	24
<i>Figura 7 - Cristal de alumina vista superior (001). Os “átomos” vermelhos são os de oxigênio e os amarelos de alumínio. Cada átomo de alumínio se liga a 6 de oxigênio no cristal.</i>	24
<i>Figura 8 - Imagem de uma AAP crescida pelo método galvanostático. Obtida pelo microscópio eletrônico (FEG) do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC, do departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Aumento de 60.000 vezes. Fonte: Trivino-Strixino.</i>	25
<i>Figura 9 – Esquema de uma cuba eletrolítica onde os íons no eletrólito reagem nos eletrodos doando e recebendo elétrons na mesma quantidade criando uma “corrente elétrica”. Numa eletrolise tipo aquosa estão presentes também os íons resultantes da ionização da água, H^+ e OH^-</i>	27
<i>Figura 10: Anodização de uma peça de alumínio que consiste em oxidar a superfície do metal que toma o lugar do eletrodo positivo (ânodo).</i>	28
<i>Figura 11 - Esquema do aparato com seus componentes para anodização das placas de alumínio já eletropolidas. 1 – anodo, 2 – catodo de platina, 3 – eletrólito, 4 – fonte de corrente / tensão, 5 – sistema de resfriamento, 6 – termômetro, 7 – agitador, 8 – ímã.</i>	29
<i>Figura 12 - (A) Estrutura idealizada da alumina anódica porosa,. (B) vista lateral da camada anodizada.</i>	30
<i>Figura 13 - Gráficos que representam as etapas do crescimento da AAP com o método (A) galvanostático e (B) potencioestático.</i>	31
<i>Figura 14 - Diagrama para melhor compreender o conceito de fotoluminescência diante de vários tipos de emissão de luz.</i>	34
<i>Figura 15 – Transições entre níveis de energia que produzem os espectros de absorção (violeta e azul), fluorescência (verde) e fosforescência (vermelho) para uma substancia solida ou liquida que tem estados singletos (S) e tripletos (T). Fonte: Visser e Rolinski.</i>	36

<i>Figura 16 – Representação do sistema óptico para obtenção de espectros de absorção e fluorescência para uma substancia líquida. Sinal luminoso de saída devendo ainda ser lido por um fotodetector. Fonte: Visser e Rolinski.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 17 – Exemplo de espectros conjunto de PL (fotoluminescência) e PLE (fotoluminescência de excitação) para o SnO₂. H₂O fosforescente. O espectro PL foi medido com excitação de 355nm, o espectros de PLE (G) foi monitorado em 500nm e o (R) em 600nm. As curvas tracejadas são a deconvolução em curvas gaussianas da PL. Fonte: Arai¹¹.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 18. Centro F⁺, é a carga elétrica aprisionada no espaço do oxigênio ausente (Oxygen Vacancy) entre os 4 cátions de alumínio na rede cristalina. Fonte: B. D. Evans.¹².....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 19 - Espectro de emissão e absorção não polarizado da safira sintética, bombardeada por prótons e diagrama dos níveis de energia do centro F⁺ e valores dos picos de energia para as transições observadas. Fonte: B. D. Evans.¹².....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 20 - Corte e desempenho das amostras a partir de chapa comercial.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 21 - Eletropolimento em baixa temperatura (1° C) e o resultado final.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 22 – (a) Espectro de Refletância, (b) Fotoluminescência frontal e lateral nos modos TE e TM, (c) Polarizabilidade TE/TM para uma amostra de alumina porosa. Fonte: Trivino-Strixino¹⁸.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 23 – Espectros de fotoluminescência do filme de alumina anódica porosa para 7 espessuras diferentes, aonde o período de oscilação diminui com o aumento da espessura do filme. Fonte: Huang.².....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 24 – Espectros de emissão lateral (verde e azul) e a imagem de microscópio eletrônico da mesma amostra com vista superior e lateral (inserida) dos poros. A barra de comprimento aqui não bem visível na verdade tem o tamanho de 1µm. O polímero experimentado para tentar funcionalizar este “sensor” de PA (Alumina Porosa) foi um polímero da classe do Poli-Fluoreno (PFO). Fonte: Trivino-Strixino¹⁸.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 25 – Comparação dos espectros polarizados obtidos com excitação pelo laser UV (esquerdo) e pelo espectrofluorímetro (direito) da mesma amostra E.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 26 - Espectrofluorímetro RF-5301 da Shimadzu de propriedade do Liec - Química / UFSCar, o porta amostra aqui montado é para se trabalhar com amostras em pó.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 27 – Cubeta de acrílico alinhada facilmente no fluorímetro RF-5301. Uma deste tipo com tampa é a que foi inicialmente o suporte e o invólucro fechado para o teste da AAP no vapor de etanol/metanol.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 28 – Diagrama e fotografia da célula termostaticada com janelas de quartzo e porta-amostra ajustável. Ela é fixada (colada) á uma base removível do espectrofluorímetro.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 29 – Espectros conjuntos de PL excitados em 3 comprimentos de onda (344nm, 350nm e 380nm) e PLE (verde) observado em 420 nm. Amostra E.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 30 – Configuração esquemática de um sensor óptico tipo guia de onda com uma distribuição de campo idealizada de um único modo do guia e o espectro angular da AAP/AI para soluções de diversos índices de refração. Fonte: Yamaguchi.¹⁹.....</i>	<i>57</i>

<i>Figura 31 – Espectros de PL da amostra C antes (Ar) de depois da adição de gotas (40µl) de metanol na cubeta que contem a amostra. A excitação foi de 337nm.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 32 - Espectros de PL da amostra C antes (Ar) de depois da adição de gotas (40µl) de etanol na cubeta que contem a amostra. A excitação foi de 337nm.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 33 – Direção de polarização dos modos TM e TE em relação à superfície do filme de AAP. ...</i>	<i>63</i>
<i>Figura 34 - Espectros da amostra J (Anodização de 15 min.) obtidos sem polarizador na emissão da luminescência e com polarizador em 0° (TE) e 90° (TM) com relação à superfície da amostra.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 35 - Espectros do modo TE, TM e total (sem polarizador) da amostra E, com estes componentes TE e TM praticamente sem polarizabilidade. Percebe-se uma razoável absorção do polarizador principalmente na região de baixos comprimentos de onda.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 36 - Espectros da amostra E com os modos TE e TM quase coincidentes nas posições dos picos.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 37 – Espectro lateral (não polarizado) da amostra 2.2 excitada com laser (325nm) coberta com um filme de água. Os modos TE e TM foram obtidos sem substancias presentes exceto o ar.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 38 – Intensificação da PL do Óxido de Silício dopado com Érbio pela cavidade ressonante. Fonte: E.F. Schubert.²⁰</i>	<i>67</i>
<i>Figura 39 - Modificações do espectro de PL lateral (pontilhado) da AAP sob vapor de etanol após injeção de 100µl de etanol liquido na célula selada com temperatura de 25°C. ()</i>	<i>69</i>
<i>Figura 40 - Deslocamento máximo ($\Delta\lambda$) de um pico específico com a adição gradativa de etanol na célula para 4 temperaturas (amostra E).....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 41 – Exemplo de refletância do sistema dielétrico-ar (reflexão interna) para os modos TE e TM de polarização em um único comprimento de onda definido. O dielétrico é um vidro conhecido como BK 7, $n=1,5168$ (587,6nm). Adaptado de “Newport Corporation, Optics Formulas”</i>	<i>73</i>
<i>Figura 42 - Degeneração do espectro da amostra C analisado com polarizador</i>	<i>76</i>
<i>Figura 43 - Crescimento de um novo espectro com polarizador apos degeneração na amostra C.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 44 - Degeneração ou grande redução do padrão definido de interferência Fabry-Perot, na amostra C.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 45 - Permanência da posição do espectro polarizado final da Amostra C por 5 minutos após a abertura da cubeta, ou seja sem a concentração inicial de etanol.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 46 – Imagens frontal (superfície) de microscópio eletrônico (FEG) das amostras C sem abertura de poros e da amostra E com seus poros abertos. As 2 imagens se encontram com aproximadamente o mesmo aumento, 105000X (C) e 125000X (E). Observe mesma barra de dimensão em 200nm.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 47 - Retorno parcial da posição de um único pico do espectro deslocado horizontalmente em comprimento de onda ($\Delta\lambda$) para uma única concentração de etanol na célula em diferentes temperaturas. (Amostra E).....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 48 - Efeito de cada temperatura no deslocamento máximo de um único pico para adição sucessiva de 10µl, de 20µl e até de 30µl representados respectivamente pelo tamanho das barra de erro. (Amostra E)</i>	<i>82</i>

Figura 49 - Efeito das temperaturas de 35°C e 45°C no deslocamento máximo de um único pico para adição sucessiva de 10µl, de 20µl e até de 30µl representados respectivamente pelo tamanho das barra de erro. Amostra E.....	84
Figura 50 – Mudanças na Fluorescência do receptor químico (1) (3-amino-5-(4,5,6,7-tetrahydro-1H-indol-2-yl)isoxazole-4-carboxamide) com a adição dos íons de F e OH. Fonte: Yang ²²	88
Figura 51 – Espectro de membranas de AAP dividida em 2 sub-bandas para verificação da existência de 2 mecanismos de origem da PL. O potencial em cada espectro refere-se ao potencial aplicado na anodização, Huang. Para efeito de comparação, no caso das amostras C, D e E era de 40V. Fonte: Huang ¹⁴	89
Figura 52. Modelo de formação para o centro Ge E' do vazio de oxigênio neutro (Neutral Oxygen Vacancy). Fonte: Hosono ²³	90
Figura 53. As duas bandas que compõe a PL da AAP e o teste com a concentração de ácido oxálico para verificar se têm origem em mecanismos diferentes. Fonte: Huang G.S. ²⁴	91
Figura 54. Este é um modelo que Huang apresenta para distribuição dos centros F's na membrana de alumina. Os quadrados pretos são centros F e os abertos, centros F ⁺ , estes vão aumentando em número a medida que se penetra mais nas paredes dos poros. Fonte: Huang G.S. ²⁴	91
Figura 55 – Exemplo de uma adsorção de metanol em um óxido de magnésio MgO (100) através de um centro F aprisionando o H ⁺ e assim dissociando o metanol. Fonte: U. Heiz ²⁵	92
Figura 56 – Comparação das intensidades de PL das 3 amostras mais estudadas de aluminas anódica porosa (C, D e E), fabricadas com concentração de ácido oxálico de 0,1M e 0,3M.	94
Figura 57 – Deslocamento final alcançado pela amostra C (0,5M de ácido oxálico) produzido pela injeção de 100µl de etanol na célula em 24°C.....	95
Figura 58 - Simulação de um interferômetro Fabry-Perot. A letra "L" representa o comprimento de onda em nanômetros. Aqui mostra a definição e o grau de resolução para dois comprimentos de onda presentes na mesma fonte pontual. www.ub.edu/javaoptics/docs.../Doc_FabryEn.html	104
Figura 59 – Exemplo de ajuste de configuração do espectrofluorímetro RF-5301 para fotoluminescência da alumina anódica porosa. Fonte: Programa de aquisição de dados do espectrofluorímetro da Shimadzu, RF-5301.....	107
Figura 60 – Espectros da amostra com os poros semi-abertos (natural) e todos abertos (desencapada), (E).....	110

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS.....	11
INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO 1 – TEORIA	19
1.1 - ALUMÍNIO E ALUMINA	19
1.2 - ALUMINA ANÓDICA POROSA.....	25
1.3 – ANODIZAÇÃO.....	27
1.4 - GALVANOSTÁTICA E POTENCIOSTÁTICA	29
1.5 - FOTOLUMINESCÊNCIA	33
1.6 - FOTOLUMINESCÊNCIA DE EXCITAÇÃO.....	38
1.7 - CAUSAS PROVÁVEIS DA FOTOLUMINESCÊNCIA DA AAP	39
CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA.....	43
2.1 – AS AMOSTRAS.....	43
2.1.1 - <i>Fabricação das Amostras</i>	43
2.1.2 - <i>Corte</i>	44
2.1.3 - <i>Polimento</i>	44
2.1.4 - <i>Anodização</i>	46
2.2 - CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	48
2.2.1 - <i>Luminescência Frontal e Lateral</i>	48
2.2.2 – <i>Equipamento utilizado</i>	53
2.2.3 - <i>Fotoluminescência de Excitação (PLE)</i>	55
2.3 - FASES DE SUBSTÂNCIAS PARA DETECÇÃO.....	56
2.3.1 - <i>Líquidos</i>	56
2.3.2 - <i>Gases (Vapor)</i>	58
2.4 - MEDIDAS COM VAPOR DE ETANOL	60
2.4.1 - <i>A adsorção da célula</i>	60
2.4.2 – <i>Limite de detecção de etanol e metanol</i>	61
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E ANÁLISES	62
3.1 - POLARIZAÇÃO.....	62
3.2 - MODIFICAÇÕES DO PADRÃO DE INTERFERÊNCIA	66
3.2 – DESLOCAMENTO ESPECTRAL DOS PICOS SOMENTE EM COMPRIMENTOS DE ONDA (HORIZONTAL)	69
3.3 – DESLOCAMENTO EM INTENSIDADE (VERTICAL)	73
3.4 - DESTRUIÇÃO DA INTERFERÊNCIA	75
3.5 - RETORNO DA POSIÇÃO DOS PICOS E TEMPERATURA.....	81
CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO	87
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	97
REFERENCIAL.....	100
APÊNDICES	103

1 - INTERFERÊNCIA TIPO FABRY-PEROT	103
2 - PARÂMETROS DA MEDIÇÃO PARA O ESPECTROFLUORÍMETRO RF-5301 DA SHIMADZU	106
ANEXOS.....	108
1 - CONSIDERANDO A EVAPORAÇÃO NO INTERIOR DA CÉLULA	108
2 – AMOSTRA COM POROS FECHADOS E COM POROS ABERTOS (DESENCAPADA)	110

INTRODUÇÃO

Uma grande ênfase surgiu na pesquisa de novos materiais nanoestruturados, especialmente no uso como sensores, por isso a alumina anódica porosa (AAP) já bem conhecida passou a ser também objeto de estudo nesta direção. Trata-se de um material com grande superfície de contato (1 grama tem aproximadamente 200 m²) por que o diâmetro e o espaçamento regular entre seus poros ordenados e igualmente espaçados estão na ordem de apenas algumas dezenas de nanômetros¹.

As propriedades ópticas deste material dielétrico poroso com arranjo nanométrico pode apresentar modificações importantes quando exposto a substâncias que possam adsorver na sua grande superfície. Estas propriedades atraem atenção especialmente pelo material apresentar luminescência à temperatura ambiente quando excitado por radiação ultravioleta (UV). A fotoluminescência tem sido uma técnica extensamente usada na alumina pelos eletroquímicos para um entendimento melhor da origem da luminescência e os parâmetros de anodização que influenciam nela.

Este material quando em um filme sobre uma superfície plana do alumínio, isto é, placas de alumínio anodizadas, emite frontal e lateralmente a luminescência visível como franjas ou oscilações definidas de interferência tipo Fabry-Perot² para todos os comprimentos de onda presentes na sua luminescência que correspondem as geometrias da alumina, como espessura, diâmetro e espaçamento dos poros.

Com a vantagem do controle destes parâmetros se propõe neste trabalho um estudo da fotoluminescência de amostras fabricadas na Universidade Federal de São Carlos.

O objetivo inicialmente do projeto era o uso deste material para desenvolvimento de um sensor de baixo custo para o gás de frutas (etileno), mas os testes com vapor de etanol e metanol foram muito promissores, pois enquanto se preenchia os poros da alumina com estes gases, apenas por exposição, alterações consideráveis na luminescência lateral da AAP ocorriam, o objetivo então passou a ser: Encontrar uma relação desta alteração da luminescência com a concentração de vapor de etanol e metanol e elaborar um modelo do mecanismo químico e óptico que produzia tais alterações na presença das moléculas destes alcoois.

O grande diferencial deste trabalho ocorreu ao se estudar a fotoluminescência lateral, ou seja, detectada paralelamente à superfície da alumina. A luminescência oscilante proveniente da emissão rasante/lateral em contraste com a frontal apresentou mais definição dos picos e grande polarizabilidade. Procurou-se então usar esta nova configuração óptica pois agora se dispunha de duas polarizações bem distintas da mesma luminescência, cada qual com seu conjunto de picos deslocadas em relação ao outro. Além disso, com os picos bem mais definidos e estreitos passava-se a ter uma maior resolução para as alterações da luminescência.

Diante desta configuração óptica mais “sensível” foram escolhidos vapor de metanol ou etanol para o preenchimento dos poros e observou-se importantes alterações nos espectros obtidos que apontaram na direção do uso da alumina porosa pela técnica de fotoluminescência como um sistema sensor de vapor de etanol/metanol. Além disso, como sensor se mostrou inteiramente reversível podendo ser reutilizado após lavagem da amostra com gás nitrogênio. Na verdade para certos valores de concentrações de etanol ele opera nas duas direções, isto é, detecta aumento e também diminuição na concentração do vapor.

Quanto a sua sensibilidade para o vapor de etanol no uso da técnica de fotoluminescência este sistema supera em muito os sensores de silício poroso.³⁻⁵ Provavelmente pela passagem da luminescência através de muitos mais poros da alumina com etanol quando recolhida lateralmente à amostra ou seja, perpendicularmente à direção dos poros.

O uso de parâmetros diferentes para construção das amostras como, concentração do eletrólito, tempo de anodização etc. para a medida da luminescência (PL) como, comprimento de onda de excitação, intensidade da PL, polarização etc. e para o vapor do gás como, concentração, temperatura, tipo do álcool etc. contribuiu para elaborar uma hipótese dos mecanismos da interação entre a alumina porosa e o vapor de etanol para as modificações manifestadas nos espectros. Este foi também o objetivo neste trabalho pois se espera que um bom entendimento dos processos de detecção de um sensor não apenas o qualifique mais, como também estender suas aplicações.

CAPÍTULO 1 – TEORIA

Muito embora uma amostra de alumina anódica porosa (AAP) possa ser considerada como razoavelmente fácil de fabricar em relação a outros materiais que também apresentam propriedades de dimensões nanométrica, é necessário ainda certo cuidado com a matéria prima e as técnicas utilizadas. Estas técnicas foram sendo aperfeiçoadas e mais compreendidos aos longo dos anos e são expostas aqui estritamente as necessárias para construção e caracterização das amostras de AAP utilizadas.

1.1 - Alumínio e Alumina

O alumínio é o elemento químico de numero atômico 13, de símbolo **Al** com massa atômica 27u. a. É sólido na temperatura ambiente. Suas informações gerais e propriedades atômicas estão no Quadro 1 abaixo.

Quadro 1 - Informações e propriedades do alumínio, adaptado da Wikipédia.

Informações gerais	
Nome, símbolo, número	Alumínio, Al, 13
Série química	metais representativos
Grupo, período, bloco	13 (IIIA), 3, p
Densidade, dureza	2697 kg/m ³ , 2,75
Propriedade atômicas	
Massa atômica	26,9815386(8) u
Raio atômico (calculado)	143 pm
Raio covalente	121 pm
Raio de Van der Waals	184 pm
Configuração eletrônica	[Ne] 3s ² 3p ¹
Elétrons (por nível de energia)	2, 8, 3 (ver imagem)
Estado(s) de oxidação	+3, 1 (óxido anfótero)
Estrutura cristalina	cúbica de face centradas

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Aluminio>

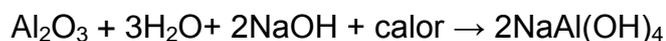
O alumínio é provavelmente o metal em estado puro com o qual mais convivemos, no sentido de que na grande maioria dos casos não se encontram em formas de ligas tal como o caso do aço, latão, bronze etc. Embora varie um pouco em grau de pureza nas suas diversas aplicações domésticas e industriais é ainda muito utilizado como ligas tal como o alumínio aeronáutico. Este é um metal de uso “moderno” visto que somente no fim século XIX passou a ser separado do seu minério, a bauxita, em escala industrial. Embora seja abundante na crosta terrestre (8,1%) dificilmente pode ser encontrado livre. Trata-se de um material por demais atraente, pois é leve, tem resistência, e é depois do ouro o material mais dúctil, bom condutor, resistente a corrosão por causa da sua superfície endurecida (óxido de alumínio), maleável, razoável custo de obtenção e bastante reciclável. Aqui na Figura 1 pode-se ver lingotes de alumínio originados da reciclagem de peças e latas de bebidas. Este processo gasta bem menos energia.

Figura 1 - Lingotes de alumínio reciclado. Adaptado da “Como funciona a reciclagem de latas de alumínio”

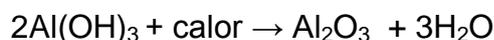


Fonte: <http://ambiente.hsw.uol.com.br/reciclagem-de-aluminio.htm>.

São necessários 4 a 5 toneladas da bauxita para se obter 1 tonelada de alumina e daí então se produz o alumínio metálico. A bauxita é constituída por Al_2O_3 , Fe_2O_3 , e SiO_2 . Estes compostos purificam-se no *processo Bayer* (Lixiviação Química).

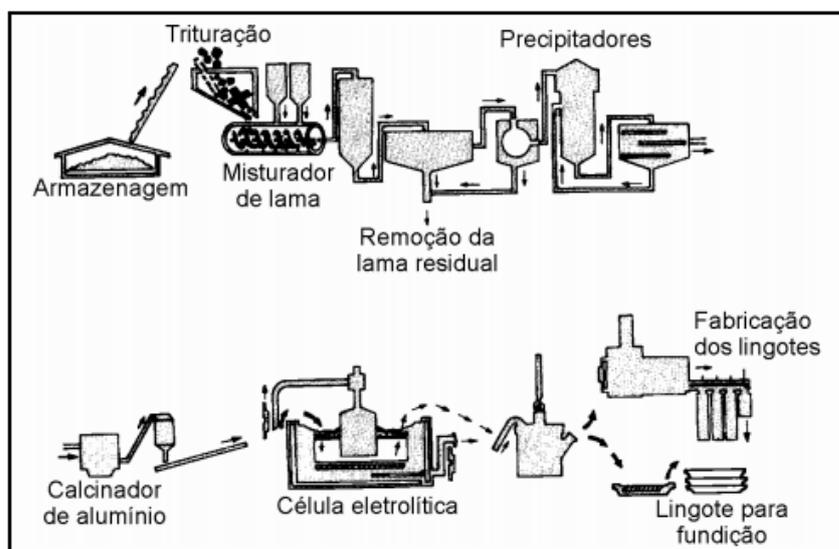


O Fe_2O_3 não é solúvel. O SiO_2 dissolve-se como silicato $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$. Depois de filtrado, o Fe_2O_3 é retirado. Quando o líquido proveniente do Método Bayer se resfria, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipita enquanto o silicato continua em suspensão. Então:



O Al_2O_3 obtido é a alumina. A ligação do oxigênio com o alumínio é muito forte e é impossível separá-lo utilizando os redutores conhecidos, como o carbono, por exemplo, que é usado na redução do ferro. Esse foi o problema que impediu o uso desse metal até pouco mais de cem anos atrás e isso foi resolvido com a utilização de fornos eletrolíticos. A ilustração a seguir mostra o fluxograma desse processo (Figura 2).

Figura 2 - Processo geral da obtenção do alumínio desde a bauxita, do óxido de alumínio (alumina) até aos lingotes de alumínio.

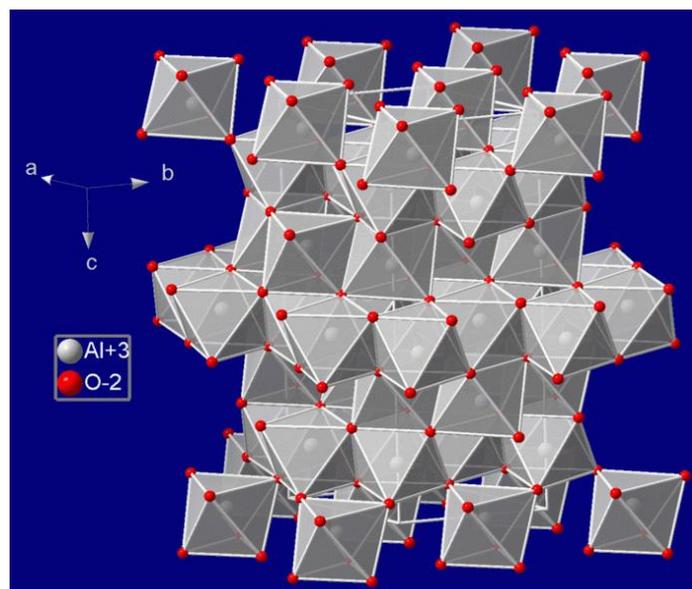


Fonte: https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/0/0c/Aula_11.pdf.

A alumina é dissolvida dentro dos fornos eletrolíticos em um banho químico à base de **fluoretos** que baixam a temperatura necessária de 2000°C para 1000°C. Estes fornos são ligados a um circuito elétrico, em série, que fornece corrente contínua. No momento em que a corrente elétrica passa através do banho químico, ocorre uma reação (eletrólise ígnea) e o alumínio se separa da solução e libera o oxigênio. O alumínio líquido se deposita no fundo do forno e é aspirado em intervalos regulares por meio de sifões.

O aspecto da alumina já seca ao ser extraída da bauxita é de um pó branco, o mesmo que as vezes pode ser encontrado em hastes oxidadas de alumínio nas antenas residenciais de TV. Este óxido (Al_2O_3) em forma cristalina, apresenta grande dureza sendo também usado por isso como abrasivo de alta performance. Em sua forma cristalina, natural, isto é, no minério, é conhecida como **coríndon**, e sintética como **corundum** e sua estrutura cristalina é mostrada na Figura 3. É um óxido mineral do grupo hematita e pode apresentar com traços de ferro, titânio e cromo.

Figura 3 - Representação das ligações químicas do alumínio com os oxigênios, na alumina cristalina (corundum).



Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Corundum.GIF>

A alumina cristalina é incolor mas com muito pouca quantidade de impurezas metálicas (0,02%) passa a se ter outras propriedades como colorir-se, por exemplo, a incolor com o cobalto torna-se a safira (azul), com o cromo, o rubi (vermelho), que são pedras preciosas de alto valor e aplicações para joalheria e indústria, como se vê na Figura 4.

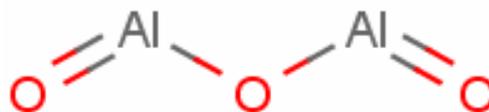
Figura 4 - Forma cristalina da alumina (corundum) com traços de alguns metais.



Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Several_corundum_crystals.jpg

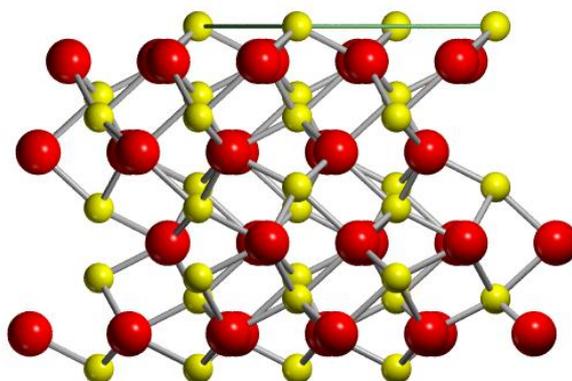
Na molécula de alumínio o átomo de alumínio se liga à 3 de oxigênio, Figura 5, e no cristal se liga à 6 de oxigênio, Figura 6 e Figura 7.

Figura 5 - Molécula da alumina mostrando as três ligações de cada átomo de alumínio com 2 dois átomos de oxigênio.



Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Aluminium_oxide_ball%26stick.png

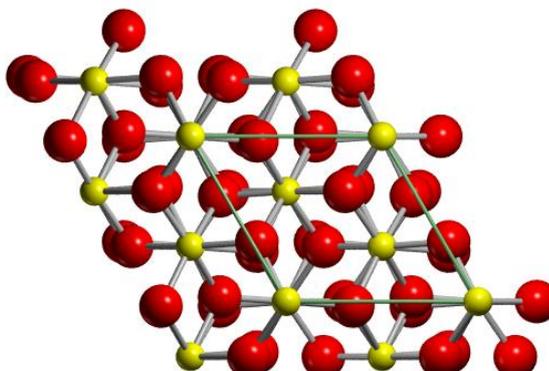
Figura 6 - Cristal de alumina vista lateral (001). Os “átomos” vermelhos são os de oxigênio e os amarelos de alumínio.



Fonte: http://www.theochem.unito.it/crystal_tuto/mssc2008_cd/tutorials/surfaces/surfaces_tut.html

Este arranjo compacto no cristal dá ao corundum a dureza 9 na escala de Mohs. É a substituição de alguns átomos de oxigênio por átomos de metais por exemplo que altera bastante algumas características. Mas também, mesmo somente a ausência de alguns átomos de oxigênio é suficiente para acrescentar novas características óticas como será abordado posteriormente.

Figura 7 - Cristal de alumina vista superior (001). Os “átomos” vermelhos são os de oxigênio e os amarelos de alumínio. Cada átomo de alumínio se liga a 6 de oxigênio no cristal.



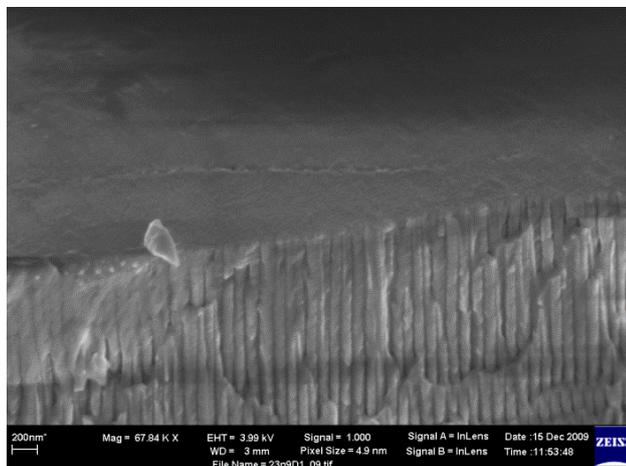
Fonte: http://www.theochem.unito.it/crystal_tuto/mssc2008_cd/tutorials/surfaces/surfaces_tut.html

1.2 - Alumina Anódica Porosa

O metal alumínio, em seu estado sólido puro e exposto ao ar, reage imediatamente com o oxigênio formando na superfície o óxido de alumínio, mais duro, bem preso ao metal, isolando o restante do material do oxigênio e assim interrompendo a reação de oxidação. Diferente do óxido de ferro (a ferrugem, Fe_2O_3) que uma vez formado na superfície do metal leva a um processo ininterrupto de corrosão, pois o óxido de ferro é facilmente quebradiço e se desprende do metal expondo este novamente ao oxigênio.

A espessura da camada deste óxido (alumina) pode ser aumentada com a técnica eletroquímica conhecida como anodização, a qual tem sido largamente utilizada em inúmeros objetos de alumínio para a superfície obter mais proteção e se adicionar pigmentos ao processo, coloração desta superfície oxida, quase permanente. Com alumínio de grande pureza (99,999%) e parâmetros bem controlados, pode se conseguir pelos dois métodos de anodização uma camada do óxido Al_2O_3 com poros ordenados paralelos e de diâmetros da ordem de poucas dezenas de nanômetros e altura ajustável em até algumas dezenas de micros. Este tipo de óxido é conhecido como alumina anódica porosa (AAP)⁶ como visto na Figura 8.

Figura 8 - Imagem de uma AAP crescida pelo método galvanostático. Obtida pelo microscópio eletrônico (FEG) do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC, do departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Aumento do FEG de 60.000 vezes.



Fonte: Trivinho-Strixino.

Como já mencionado, pode-se aumentar a camada natural de óxido por anodização, ou seja usando-se o alumínio como eletrodo positivo (anodo) e, cobre ou platina, como eletrodo negativo ambos imersos em um eletrólito e sujeitos a uma tensão elétrica que produza uma corrente entre os eles. Este processo consiste na retirada de elétrons do alumínio ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) pelo potencial positivo da fonte de corrente. Pela presença do agente oxidante no eletrólito, (oxigênio O^{2-}), há uma reação do tipo óxido-redução no eletrodo de alumínio aumentando a espessura do óxido (Al_2O_3) na superfície do metal.⁷

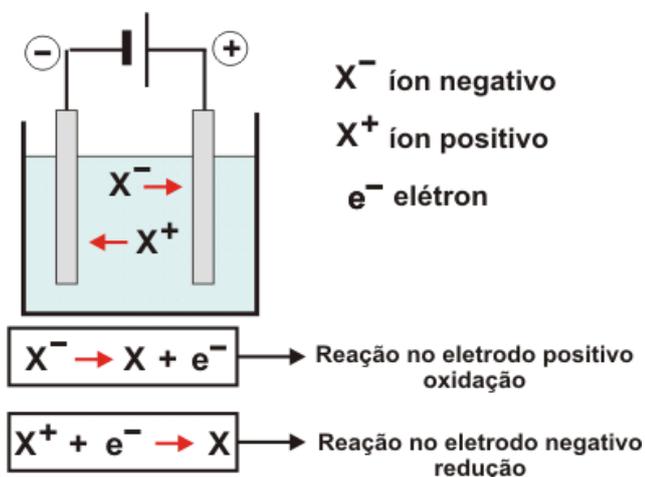
Os eletrólitos baseados nos ácidos sulfúrico, oxálico e fosfórico são os que produzem os poros perpendiculares à superfície do óxido que vão se formar na anodização⁸. Nestes poros é que se penetram os pigmentos para colorir a superfície de alumínio que hoje é um processo comercial, proporcionando proteção, dureza e decoração. A formação destes poros também depende do material usado, como folhas de alumínio de pureza 99,999% além do ajustes de certos parâmetros hoje bem testados, uma descrição histórica de como se obter estruturas de nanoporos de alta qualidade está muito bem apresentada na tese de doutorado de Cristiane Pontes de Oliveira⁹. O modelo do mecanismo da formação dos poros já parece estar bem estabelecido¹.

1.3 – Anodização

Michael Faraday⁷ foi o primeiro a estudar (início de séc. XIX) o fenômeno da corrente elétrica através de substâncias químicas. Era uma corrente iônica pois seus portadores eram íons de duas polaridades, ânions, como O_2^- , Cl^- e cátions, como Na^+ , Al^{+++} . Foi, entretanto o químico sueco Svante Arrhenius⁷ que verificou que sais, ácidos e bases numa solução aquosa produzem íons por dissociação com a água, os quais permitem fluir uma corrente elétrica através da solução (eletrólito) quando da aplicação do potencial elétrico.

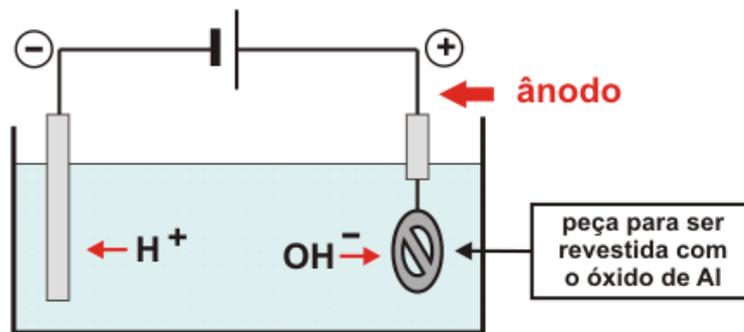
Sabe-se que estes íons em contato com os respectivos eletrodos inseridos na solução sofrerão uma reação química por receberem elétrons do catodo ou cederem elétrons para o anodo. Assim em torno destes eletrodos se formam novos compostos ou substâncias sólida, líquida ou mesmo gasosa. Isto é o que pode se chamar por eletrólise, ou seja uma reação química provocada pela passagem da corrente elétrica através de um composto. Esta reação química, que envolve perda e ganho de elétrons, é conhecida como reação redox, pois modifica o estado de oxidação das espécies que participam da reação, reduzindo (redução) ou aumentando (oxidação) o número de oxidação da espécie, As reações redox estão representadas na Figura 9.

Figura 9 – Esquema de uma cuba eletrolítica onde os íons no eletrólito reagem nos eletrodos doando e recebendo elétrons na mesma quantidade criando uma “corrente elétrica”. Numa eletrolise tipo aquosa estão presentes também os íons resultantes da ionização da água, H^+ e OH^- .

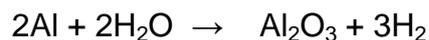


A anodização é um dos processos eletrolíticos de tratamento de superfície de peças metálicas, assim como a galvanização. Enquanto a galvanoplastia é realizada através da eletrólise aquosa de um sal do metal a ser depositado sobre a peça metálica, a anodização consiste em oxidar a superfície de uma peça metálica, colocada no anodo de uma cuba eletrolítica (Figura 10).

Figura 10: Anodização de uma peça de alumínio que consiste em oxidar a superfície do metal que toma o lugar do eletrodo positivo (ânodo).



A peça de alumínio a ser anodizada é colocada no ânodo de uma cuba eletrolítica contendo, por exemplo uma solução aquosa de H_2SO_4 .



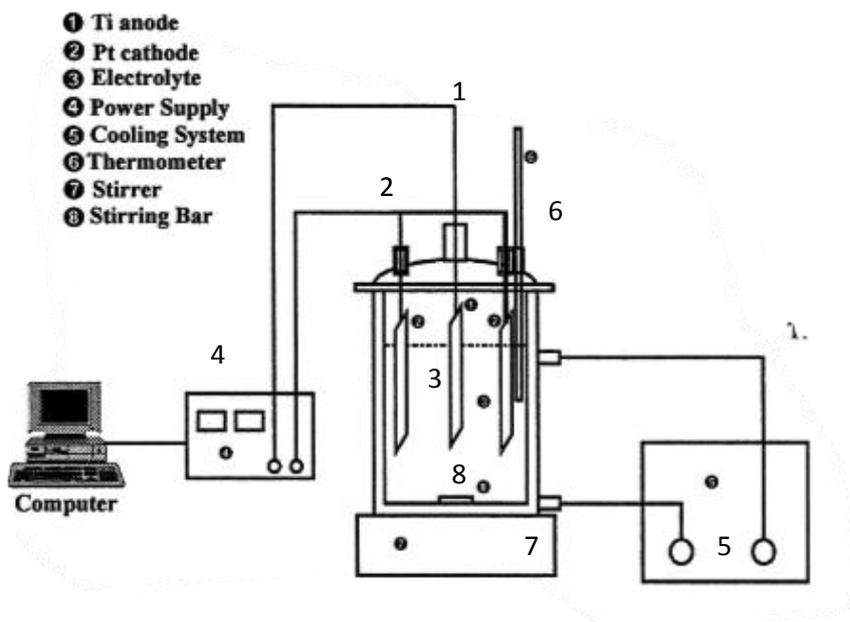
O óxido de alumínio formado cria uma camada porosa sobre a superfície que quando polida dá um acabamento de ótimas qualidades mecânicas.

Para se obter poros ordenados e de mesma dimensões, ou seja, alumina anódica porosa (AAP), deve-se atentar para a natureza do eletrólito, a temperatura na anodização, a pureza da placa de alumínio, a agitação contínua do eletrólito e os valores da corrente elétrica constante (método galvanostático) ou do potencial elétrico constante (método potenciostático) os quais são descritos a seguir.

1.4 - Galvanostática e Potenciostática

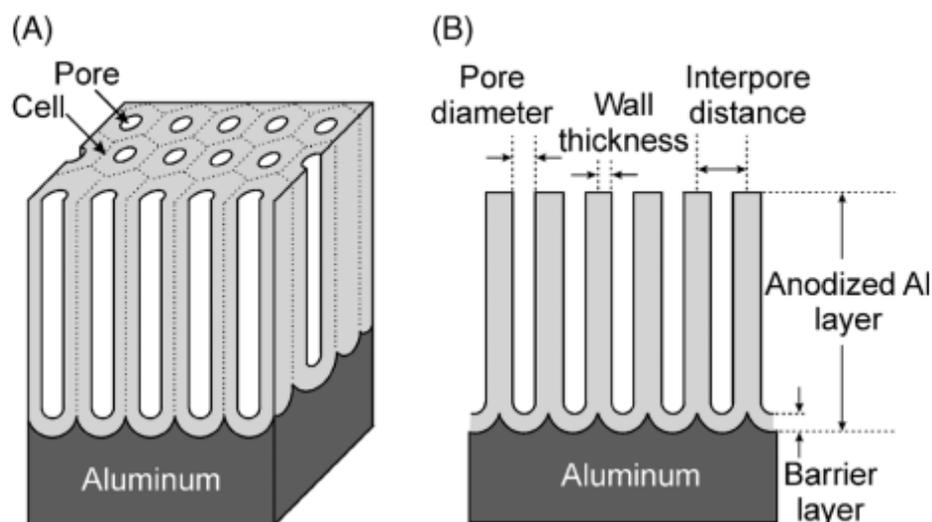
Esquemáticamente os dois métodos são praticamente iguais, com a única diferença de que a fonte de potencial para o galvanostático (valor definido de corrente) é uma fonte de corrente e para o potenciostático (valor definido de potencial) é uma fonte de tensão. Na Figura 11, pode-se ver um esquema do método.

Figura 11 - Esquema do aparato com seus componentes para anodização das placas de alumínio já eletropolidas. 1 – anodo, 2 – catodo de platina, 3 – eletrólito, 4 – fonte de corrente / tensão, 5 – sistema de resfriamento, 6 – termômetro, 7 – agitador, 8 – ímã.



Muito embora não se tenha uma compreensão total dos mecanismos da formação da alumina anódica porosa no processo de anodização, existem alguns modelos bem estabelecidos¹. Durante a anodização se formam dois tipos de filmes óxidos: a camada barreira que estará sempre em interface com o alumínio, conhecida como alumina amorfa, sem poros, portanto mais endurecida que a seguinte e com suas próprias propriedades dielétricas. A camada porosa que cresce em seguida à camada barreira é a que consiste de uma estrutura nanométrica de células sextavadas (hexagonais) com empacotamento fechado e com poros no centro de cada célula. A Figura 12 ilustra estes pontos.

Figura 12 - (A) Estrutura idealizada da alumina anódica porosa,. (B) vista lateral da camada anodizada.

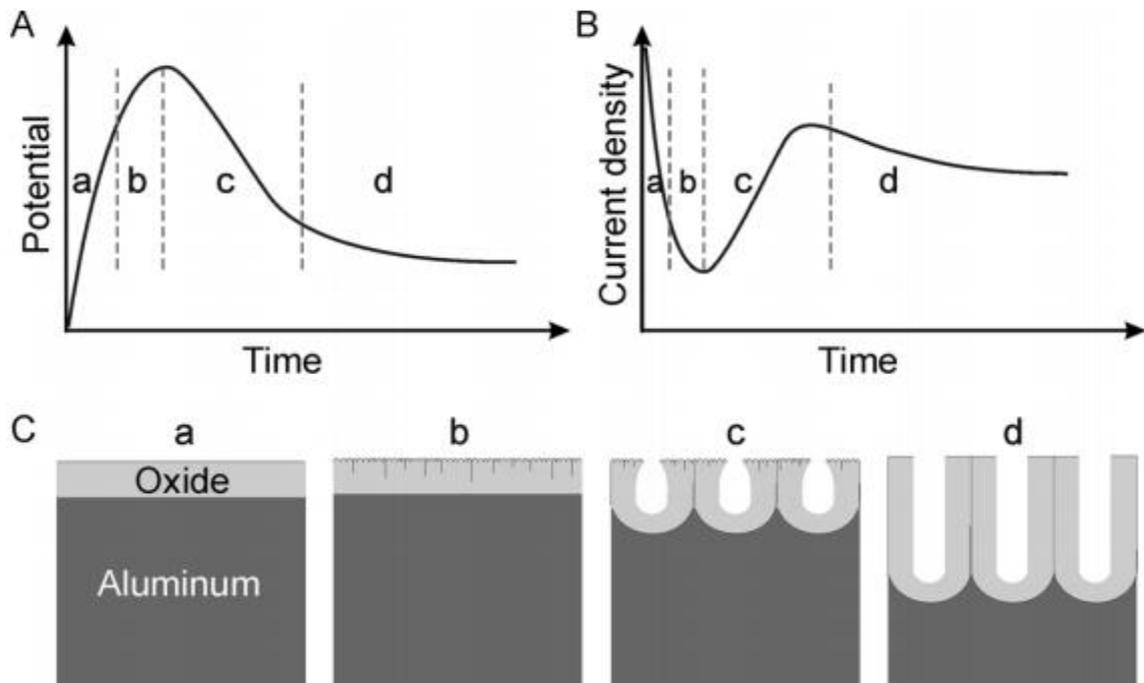


Fonte: Grzegorz D. Sulka¹

Estes parâmetros listados na Figura 12, são hoje controlados com relativa facilidade, uma vez que dependem da voltagem ou corrente de anodização, dos tipos dos ácidos mais usados e suas concentrações¹.

Na Figura 13 vê-se as curvas de potencial e corrente na placa de alumínio, o anodo, enquanto acontece a anodização, permitindo acompanhar a evolução do processo.

Figura 13 - Gráficos que representam as etapas do crescimento da AAP com o método (A) galvanostático e (B) potencioestático.



Fonte: Grzegorz D. Sulka¹

A formação dos poros foi descrita por Sulka¹ com a apresentação dos modelos de formação dos poros desde o regime transiente quando o campo elétrico dá origem à forma simétrica dos poros até o regime estacionário onde acontece apenas o crescimento vertical deles. É um mecanismo interessante mostrando que enquanto a camada barreira vai se formando dentro do metal, também vai se dissolvendo por trás no contato com o eletrólito na direção do campo elétrico. Sua espessura permanece constante mas as paredes dos poros continuam a crescer.

No eletrólito (solução ácida), a corrente elétrica inicial é grande (potencioestático) pois sobre a superfície do alumínio a camada de óxido natural do contato inicial com o ar, é muito fina e assim possui baixa resistência elétrica. A espessura desta camada começa a crescer por anodização e então por esta ser um bom isolante, a corrente começa a diminuir até parar num dado valor para então voltar a subir novamente, (Figura 13).

É neste ponto que já se encontra formada a espessura da camada barreira. As reações envolvidas na formação do óxido de alumínio Al_2O_3 são:



Deve-se lembrar de que a solução eletrolítica é aquosa, isto é, ácido diluído em água e assim haverá outros íons como o OH^- e o H^+ , que são basicamente o produto da reação dos ácidos na água. Eles estarão “**competindo**” com os átomos de alumínio e oxigênio durante a anodização. Aqui surge uma questão muito importante pois como será tratado posteriormente, suspeita-se que estes íons podem ser os responsáveis indiretos da luminescência da alumina ao criarem vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido durante a formação da camada barreira e dos poros. Portanto deve-se esperar uma luminescência que dependa da concentração destes íons na solução e conseqüentemente de ácido.

1.5 - Fotoluminescência

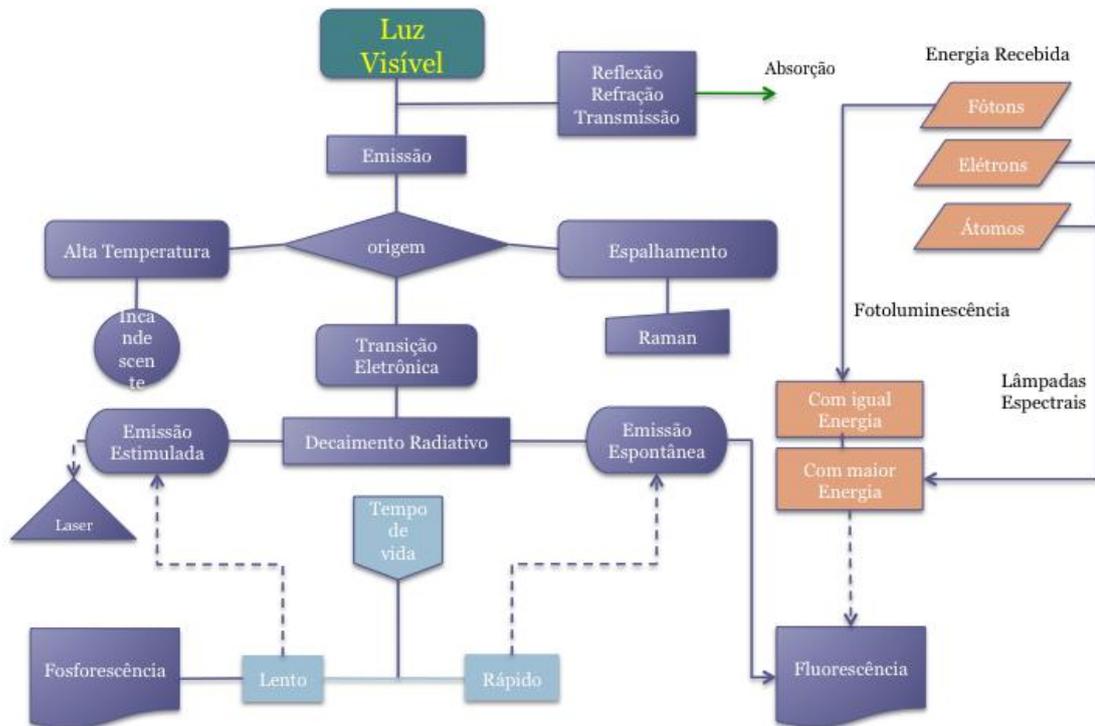
Esta foi a técnica escolhida para estudar algumas propriedades ópticas da alumina visto que é um material que ao se irradiado com radiação ultravioleta (UV) em temperatura ambiente emite radiação na região do visível¹⁰. Pode-se entretanto se estudar por exemplo a refletividade deste material para outras informações.

O estudo da fotoluminescência (PL) de uma substancia pode trazer muitas informações sobre, por exemplo, o mecanismo de interação com a radiação, distribuição de níveis de energia, mecanismos de origem da emissão, etc.

Além disso, existe a facilidade da técnica em relação a outras técnicas investigativas pois a exigência básica é que se tenha uma estável fonte de excitação, por exemplo, um laser ou mesmo um fluorímetro e um espectrômetro com um bom detector, como uma fotomultiplicadora ou uma CCD (dispositivo de carga acoplada). Hoje existem sistemas completos bem compactos que utilizam fibra ótica dispensando ainda mais acessórios na montagem. Para melhor compreender o conceito físico envolvida no processo de fotoluminescência pode-se usar o quadro geral apresentado na Figura 14. A fotoluminescência é a emissão de luz de um material, sólido, líquido ou gasoso sendo o resultado de uma transição eletrônica dos átomos ou moléculas do material através de decaimento radiativo, ou seja, emitindo radiação visível ou invisível.

Nem todos átomos ou grupo de átomos participam desta transição e se tem grande importância em entender o mecanismo que dá origem a ela pois pode revelar mais detalhes sobre a estrutura cristalina, ligações químicas, arranjo eletrônico, impurezas, níveis ou bandas de energia do material.

Figura 14 - Diagrama para melhor compreender o conceito de fotoluminescência diante de vários tipos de emissão de luz.



O que se estará medindo portanto na alumina anódica na verdade é a fluorescência desta, mas como a excitação se faz por fótons (UV) pode-se chamar este processo de fotoluminescência.

Cabe aqui uma breve introdução sobre o que constitui a fluorescência. As bem conhecidas linhas espectrais dos átomos são obtidas por descargas (colisão de elétrons) em tubos de gases rarefeitos dos elementos em questão. As linhas que na verdade tem uma certa largura são as transições entre os níveis e sub-níveis eletrônicos dos átomos quando estes encontravam-se excitados ou seja são elas resultado do relaxamento energético do sistema átomo que recebeu energia de um agente externo suficiente para se ocupar estados eletrônicos permitidos.

Em um material sólido ou líquido em que os átomos estão ligados entre si formando moléculas ou uma rede cristalina surgem outros estados quânticos devido por exemplo a vibração e rotação (somente moléculas).

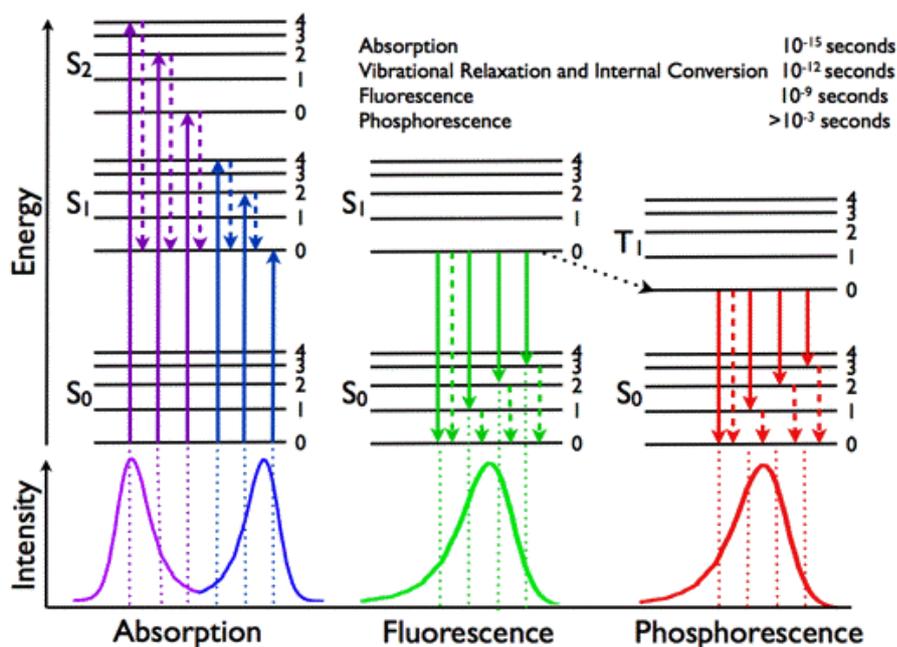
Estes novos níveis se sobrepõem aos eletrônicos criando um número bem maior de possíveis transições entre os níveis aonde muitos não são radiativas. Assim as antigas linhas espectrais características de cada elemento que eram o resultado da transição entre dois níveis energéticos E_1 e E_2 emitindo um fóton com energia $h\nu$ igual a diferença entre os níveis conforme a equação abaixo,

$$h\nu = E_2 - E_1$$

tornam-se agora uma curva contínua (espectro) de emissão ou de absorção composta de um grande número de transições (picos com pequena largura) entre duas bandas de energia por exemplo como se pode ver na Figura 15.

Nesta figura estão os espectros correspondentes deste tipos de transições e o tempo de vida para cada conjunto o que é útil aqui pois se vê neste caso que a fluorescência em que se há interesse são as transições apenas intermediarias ou seja, após a excitação (por absorção), a molécula sofre transições de vários níveis mais superiores possíveis (durante 10^{-12} s) por relaxamento vibracional e outros tipos de conversões internas de energia não radiativas (linhas pontilhadas violetas e azuis) até um nível específico (S_1 menor) para então depois (durante 10^{-9} s) acontecer as transições radiativas para todos os níveis fundamentais (S_0) (linhas verdes) que juntas constituem a fluorescência, mas também há as não radiativas (linha pontilhada verde) . A fosforescência para alguns materiais apenas, ocorrerá posteriormente em um tempo bem maior (durante $t > 10^{-3}$ s).

Figura 15 – Transições entre níveis de energia que produzem os espectros de absorção (violeta e azul), fluorescência (verde) e fosforescência (vermelho) para uma substancia solida ou liquida que tem estados singletos (S) e tripletos (T).

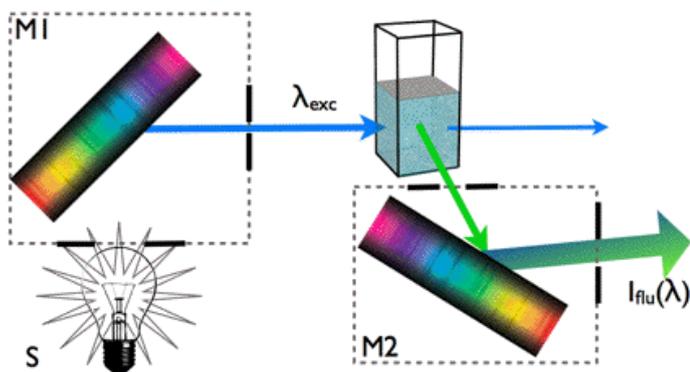


Fonte: Visser e Rolinski¹

A obtenção destes espectros mencionados pode ser ilustrada na Figura 16, onde pelo controle da primeira grade de difração no monocromador M1 após a lâmpada S se modifica o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) para se ter depois da célula o espectro de absorção da substancia em um fotodetector (não mostrado). Ou pelo controle da segunda grade de difração no monocromador M2 se recolhe através da fenda, o espectro de emissão ou de fluorescência $I_{flu}(\lambda)$ da substancia também em um fotodetector, para um λ_{exc} definido.

¹ <http://www.photobiology.info/Visser-Rolinski.html#TOP>

Figura 16 – Representação do sistema óptico para obtenção de espectros de absorção e fluorescência para uma substancia liquida. Sinal luminoso de saída devendo ainda ser lido por um fotodetector.



Fonte: Visser e Rolinski²

² <http://www.photobiology.info/Visser-Rolinski.html#TOP>

1.6 - Fotoluminescência de Excitação

A técnica conhecida em espectroscopia como “Fotoluminescência de Excitação” refere-se à fotoluminescência observada em um determinado comprimento de onda fixo enquanto a amostra é excitada em diferentes valores de comprimentos de onda, variando este continuamente.

O espectro de PLE demonstra o quanto cada energia da excitação contribui em intensidade para o valor da luminescência observada em um dado comprimento de onda fixo. Por esta razão o espectro de PLE se encontra sempre sobre a faixa de excitação e a sua intensidade corresponde à contribuição em energia que aquele comprimento de onda teve para o valor fixo que está sendo medido pelo detector do instrumento.

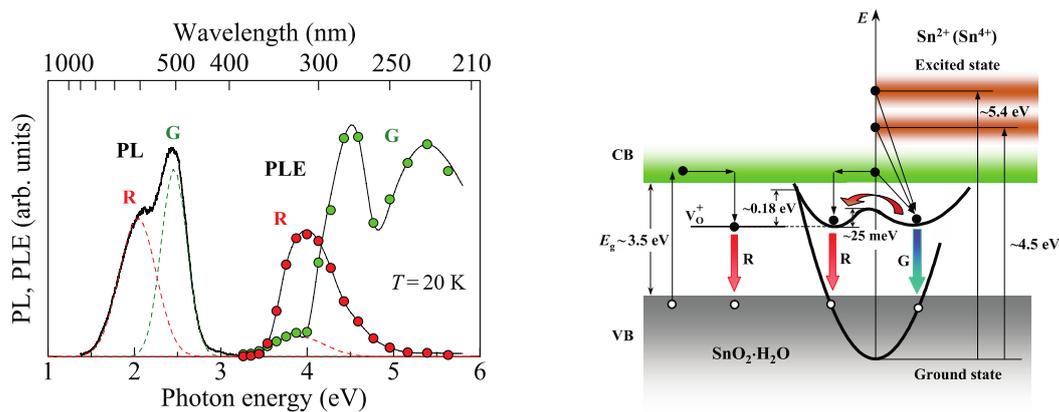
A obtenção do espectro de PLE é semelhante ao de absorção mencionado no tópico anterior e ilustrado também na Figura 16, exceto que se mede a intensidade de um único comprimento de onda e com o detector em 90° com a radiação incidente, ou seja, a luminescência naquele comprimento de onda fixo.

Outra diferença de muita importância é que por ser ainda uma fluorescência sua sensibilidade pode ser de até 1000 vezes maior que a absorção. Na Figura 17, mostra-se um exemplo de espectros conjunto de PL e PLE como grande utilidade para investigação das propriedades ópticas do $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fosforescente¹¹, como por exemplo os principais níveis e bandas de energia que caracterizam este material.

Observe na figura das bandas de energia que há 2 setas à direita, elas indicam a transição de portadores, do estado fundamental “ground state” na banda de valência (VB) para estados excitados na banda de condução (CB) através da foto-excitação com energia de 4,5 eV e 5,4 eV. Estes dois níveis na banda de condução que aceitam os portadores promovidos correspondem aos dois picos (G) “Green” no espectro de PLE, destes níveis há o decaimento não radiativo até um nível entre o “gap” do material e então decai radiativamente para banda de valência novamente como indica a seta verde, por isso os dois picos de PLE são observados quando monitorado em 500 nm que é o pico mais intenso no espectro de PL (G), normalmente uma análise desta, se parte do espectro de PL inicialmente para o PLE.

A seta à esquerda da figura de bandas mostra uma excitação de aproximadamente 4 eV e que corresponde também o pico vermelho (R) “red” no espectro de PLE. Da banda de condução o portador (elétron) decai para um nível intermediário (impureza, defeito etc.) e daí de modo radiativo para a banda de valência produzindo os fótons de 600 nm. Vê-se então que um espectro de PLE é em certo sentido como um espectro de absorção e é ele quem tem papel fundamental na construção dos possíveis níveis de energia de um dado material que apresenta luminescência.

Figura 17 – Exemplo de espectros conjunto de PL (fotoluminescência) e PLE (fotoluminescência de excitação) para o SnO₂·H₂O fosforescente. O espectro PL foi medido com excitação de 355nm, o espectros de PLE (G) foi monitorado em 500nm e o (R) em 600nm. As curvas tracejadas são a deconvolução em curvas gaussianas da PL. À direita o esquema dos níveis de energia possíveis deste material construído a partir dos espectros de PL , PLE e ainda outras técnicas em conjunto.



Fonte: Arai ¹¹

1.7 - Causas prováveis da fotoluminescência da AAP

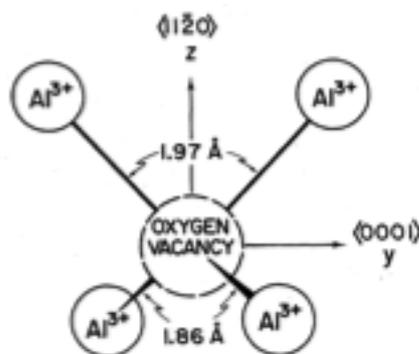
Na verdade, a origem da fotoluminescência na AAP tem uma historia de controvérsias aonde listamos os principais trabalhos relatados na Tabela 1 que mostra a evolução da hipótese da origem da fotoluminescência para a alumina anódica porosa (AAP), filmes e membranas. Para alguns autores o espectro de fotoluminescência pode ser a composição de 2 espectros (Curva 1 e 2) que tem origem em mecanismos distintos.

Tabela 1. Cronologia de publicações sobre a possível origem da luminescência das AAP.

Autor	Ano	Revista	Curva 1	Curva 2	Material
Evans B.D. ¹²	1978	Phys. Rev. B 18	F ⁺	F ⁺	Al ₂ O ₃ Cristalino
Du Y. ¹⁰	1999	Appl. Phys. Lett. 74	F ⁺	F ⁺	Al ₂ O ₃ Membranas
Gao T. ¹³	2003	J. Phys. C. Mat. 15	Impurezas Oxálicas	Impurezas Oxálicas	Al ₂ O ₃ Filmes
Huang G.S. ¹⁴	2005	Appl. Phys. A 81	F ⁺	F	Al ₂ O ₃ Membranas
Chen J.H. ¹⁵	2006	Appl. Phys. A 84	Impurezas Oxálicas	Impurezas Oxálicas	Al ₂ O ₃ Membranas
Yuyan Han ¹⁶	2011	Mater. Chem. Phys. 129	F ⁺	F ⁺	Al ₂ O ₃ Membranas

Há algum tempo, vários esforços têm sido realizados para a compreensão da origem da fotoluminescência da alumina, inicialmente na forma de cristalina do Al₂O₃ (corundum do grupo hematita) com Evans B. D. em 1978¹². Este trabalho mostra que a emissão da luminescência é produzida pelas vacâncias do oxigênio do óxido de alumínio (imperfeições na estrutura cristalina) que se criaram durante a sua formação como se vê na Figura 18. Elétrons são aprisionados nas vacâncias numa configuração energética que depende da forma física destes, isto é, arranjo dos átomos em torno desta região afetado também pela presença de átomos de impurezas. Esta por exemplo é a origem da cor do rubi, da safira e outras pedras de óxido de alumínio devido a presença de átomos de cobalto, ferro, cromo ou uma mistura deles. Por este motivo esta vacância ou mesmo um defeito cristalográfico são conhecidas como centros de cores ou centros F, do alemão “farber”.

Figura 18. Centro F⁺, é a carga elétrica aprisionada no espaço do oxigênio ausente (Oxygen Vacancy) entre os 4 cátions de alumínio na rede cristalina.

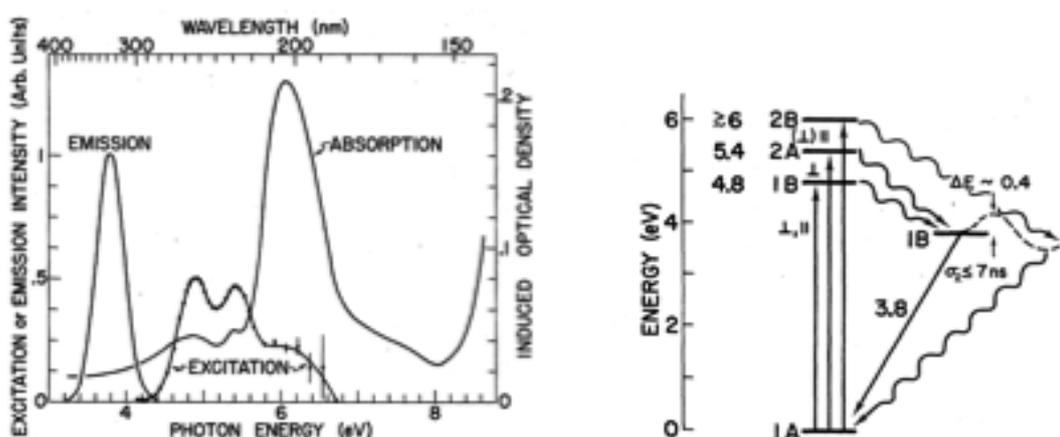


Fonte: B. D. Evans.¹²

Os centros F tem seus próprios níveis ou bandas de energia que são responsáveis por todo o mecanismo de absorção/emissão de radiação.

Os possíveis níveis energéticos destes centros F⁺ (centros F com deficiência de um elétron, assim como F²⁺, com deficiência de dois elétrons) para o caso da alumina cristalina foram estabelecidos principalmente com base experimentos de emissão, absorção e excitação como se vê na Figura 19.

Figura 19 - Espectro de emissão e absorção não polarizado da safira sintética, bombardeada por prótons e diagrama dos níveis de energia do centro F⁺ e valores dos picos de energia para as transições observadas.



Fonte: B. D. Evans.¹²

Após este breve esclarecimento sobre os centros F⁺, pode-se voltar a Tabela 1. Em 1999, Y. Du¹⁰ mostrou que em uma membrana de alumina com arranjos de poros ordenados a fotoluminescência medida ocorre numa banda azul entre 400nm e 600nm com origem também em centros F⁺, do oxigênio ionizados, O⁻. O autor usou medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para identificação do centro F⁺, pois os centros F e os F²⁺ não são paramagnéticos. É interessante ainda relatar que o autor ainda atribuiu a mesma origem tanto para a anodização com ácido oxálico como para o ácido sulfúrico. Gobinda em 2012, apresenta o centro F⁺ como a origem para a luminescência azul do Alumina Anódica Porosa produzidos com os ácidos, oxálico, sulfúrico e fosfórico.¹⁷

Portanto até o presente momento permanece um certo impasse sobre a questão. Mas o artigo de Yuyan Han, o mais recente, chama atenção como mais conclusivo pois o autor fez vários testes específicos com as impurezas oxálicas como uma das causas da PL e apresenta como resultado muito convincente de que não participam da luminescência.

O último de junho de 2012, do Gopal Khan reforça a hipótese mais aceita, que Du Y. apresentou como o primeiro estudo da fotoluminescência e que Huang detalhou mais ainda, ou seja centros F^+ como origem da PL da AAP.

CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA

A escolha de se investigar as propriedades ópticas da alumina anódica porosa para possível uso como sensor foi também motivada pela relativa facilidade de se obter as amostras, embora não comercialmente.

As amostras que apresentaram excelente ordenamento como visto na figura 8 tinham sido fabricadas na própria instituição aonde foi realizado este trabalho. Foram elas também que apresentaram o sinal de luminescência com o nível de qualidade desejado. Portanto com o treinamento necessário foi possível fabricar as próprias amostras que se julgou importantes e até outras variedades para efeito de teste de hipóteses que foram surgindo no andamento da pesquisa.

2.1 – As amostras

2.1.1 - Fabricação das Amostras

As amostras foram produzidas¹⁸ no Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – Brasil, sob orientação do Professor Dr. Ernesto Pereira, uma vez que lá já se havia prática suficiente na produção de alumina anódica porosa com e sem materiais diferentes como por exemplo, óxido de titânio⁹.

Neste laboratório, portanto, havia todos os produtos e instrumentos necessários para construção das amostras com as características e variações desejadas. Os procedimentos aqui listados dizem respeito somente aos da fabricação das amostras para este estudo, ou seja a fabricação padrão de alumina anódica porosa com grau de ordenamento dos poros mais reprodutível possível que tenha uma morfologia tal que ao interagir com a radiação produza fotoluminescência com oscilação.

2.1.2 - Corte

O tamanho das amostras de alumina é de 0,5 cm de largura e 2,0 cm de comprimento cortadas da chapa comercial de alumínio de 0,5 mm de espessura, recozida e pureza de 99,99% adquirida da empresa Aldrich Chemical Company. Inc.

Ao se realizar o corte da chapa comercial é necessário que os pedaços voltem a ser planos como se pode ver que para tanto, apenas uma pressão mecânica com as mãos foi suficiente conforme Figura 20.

Figura 20 - Corte e desempenho das amostras a partir de chapa comercial.



2.1.3 - Polimento

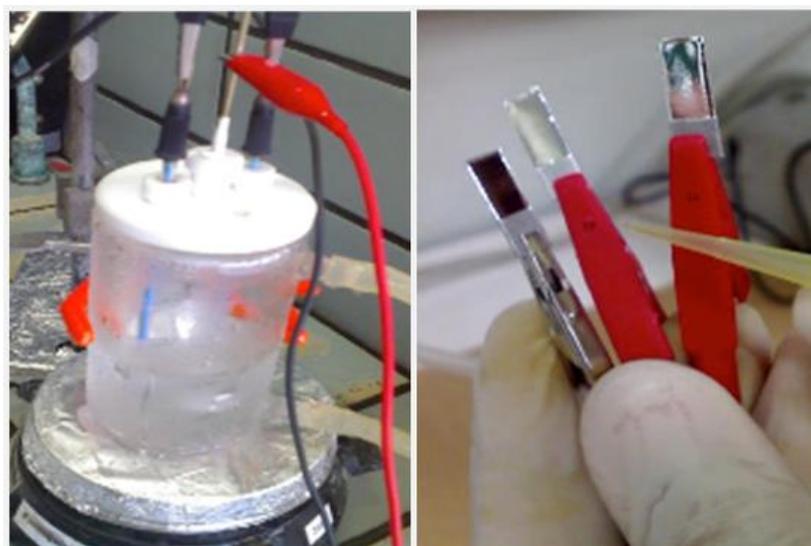
O polimento deve ser de dois tipos, o mecânico e o eletroquímico conhecido como eletropolimento. O mecânico é realizado com lixas d'água de numero 400, 600 e 1200 manualmente numa placa de vidro de boa espessura e água limpa, até se obter uma superfície visualmente plana nas duas faces da placa de alumínio.

O nível de rugosidade deixada pela lixa mais fina é suficiente para iniciar o eletropolimento todavia é necessário antes lavar a amostra com acetona em um banho de ultra-som por 5 minutos o qual é repetido por mais uma vez trocando-se a acetona.

Este processo garante a eliminação de pequenas partículas e a cola que a lixa deixou no alumínio.

O eletropolimento¹⁸ permite eliminar toda ranhura feita pela lixa. Deve-se ter um certo cuidado com este processo pois é necessário adicionar etanol ao ácido perclórico. Todo processo consiste em usar a placa de alumínio como eletrodo positivo entre duas placas de platina como eletrodos negativos imersos em uma solução de 95ml de ácido perclórico 70% e 30ml de etanol 100% (depois verificou-se que o recomendado é uma razão volumétrica inversa, 75mL de etanol com 25 mL de HClO₄ com T=10°C¹) numa célula eletroquímica termostaticada com 0°C, sob uma diferença de potencial constante de 15 volts por um tempo de 2 a 5 minutos. Após este processo a placa de alumínio foi lavada em água deionizada e seca com nitrogênio conforme a Figura 21.

Figura 21 - Eletropolimento em baixa temperatura (1° C) e o resultado final.



2.1.4 - Anodização

Nesta etapa as amostras já se encontram eletropolidas, lavadas em água deionizada e secas com nitrogênio a fim de se garantir uma superfície mais uniforme e regular para a formação dos poros da alumina em uma estrutura bem ordenada.

A qualidade da anodização também resultará em poros mais bem alinhados, com diâmetros e distanciamento padronizados pelos parâmetros estipulados. Em algumas amostras se aplicou a anodização novamente, isto é, duas etapas para melhores resultados. Mas nestes casos é necessário a remoção da camada da alumina antes da segunda anodização.

Foram utilizados os dois métodos para anodização, o galvanostático e o potencioestático para se produzir toda variedade das amostras. A Tabela 2 mostra os parâmetros utilizados em cada amostra.

Tabela 2 - Parâmetros usados na anodização galvanostática (T=20°C) das amostras estudadas.

Amostra	Molaridade	Área (cm ²)	Densidade Corrente mA/cm ²	Corrente (mA)	Tempo de Anodização (s)
C	0,3	2,46	5,0	12,32	1500
D	0,3	1,71	5,0	8,56	2400
E	0,1	1,59	5,0	7,94	2400
J	0,3	0,58	5,0	5,8	900

Tabela 3 - Parâmetros usados nas etapas (1) e (2) de anodização (potenciostático) das amostras estudadas.

Amostra	Molaridade	Temperatura (°C)	Potencial (V)	Tempo de Anodização (s)
O (1)	0,3	4,0	40,0	3600
O (2)	0,3	1,0	40,0	1800
Q (1)	0,3	1,0	40,0	1800
Q (2)	0,3	0,8	40,0	7200

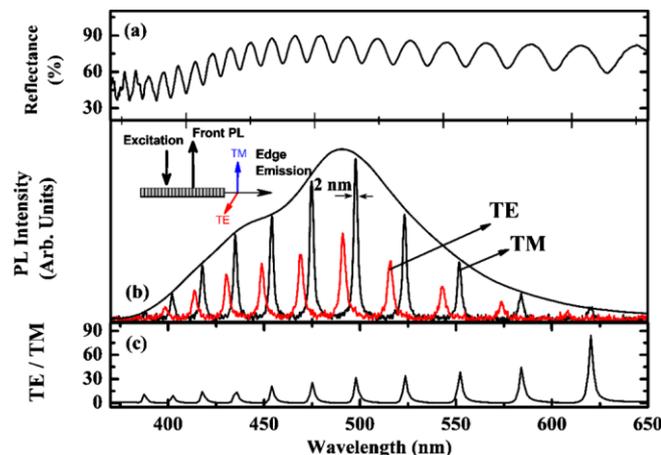
A abertura dos poros da alumina aqui utilizada é na verdade uma corrosão controlada de ácido fosfórico em temperatura de 65°C por 25 minutos no óxido que se encontra semi-poroso na superfície da amostra, ou seja, a retirada total desta camada sólida com alguns poros para expor todos os demais que compõe o arranjo regular da AAP.

2.2 - Caracterização Óptica

2.2.1 - Luminescência Frontal e Lateral

Dentro do objetivo de se estudar as propriedades ópticas da alumina mediu-se inicialmente a fotoluminescência (PL) das amostras com excitação de laser de HeCd em 325/442 nm da KIMMON IK SERIES e a detecção frontal por espectrômetro com CCD HR4000 da OCEAN-OPTICS acoplado a um computador. Depois então se desejando um sinal mais intenso ou mesmo apenas diferente, procurou-se recolher sua emissão pela posição lateral da amostra, o que revelou uma luminescência com picos de interferência mais estreitos, bem definidos e fortemente polarizados como se mostra na Figura 22.

Figura 22 – (a) Espectro de Refletância, (b) Fotoluminescência frontal e lateral nos modos TE e TM, (c) Polarizabilidade TE/TM para uma amostra de alumina porosa.



Fonte: Trivinho-Strixino¹⁹

Nesta configuração foram feitos então testes da modificação da posição e/ou intensidade dos picos da PL diante da presença de algumas substâncias para o possível uso deste dispositivo como sensor óptico.

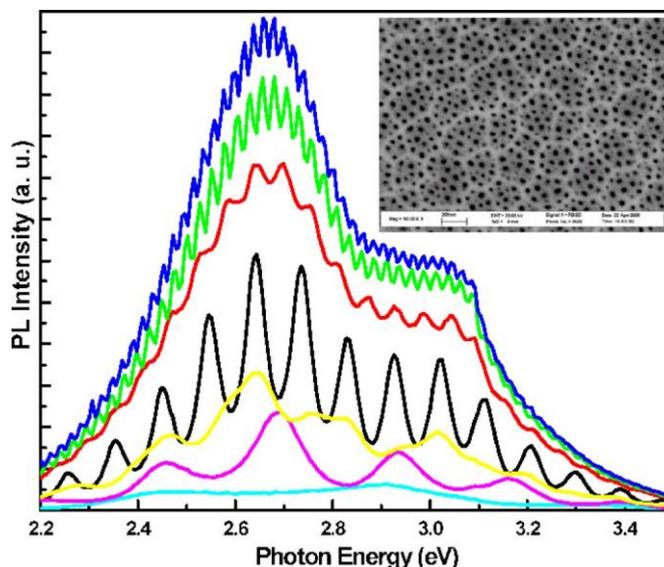
O estudo, por exemplo, da detecção de pesticidas diluídas em muito baixa concentração foi a primeira aplicação bem sucedida¹⁹ e que é brevemente relatado aqui. Neste trabalho se levantou a curva da posição dos picos da luminescência lateral para 3 ordens de grandeza da concentração.

A maneira com que se obteve estes pontos foi por gotejamento da solução pesticida diluída em etanol na amostra na posição horizontal e tomando a luminescência lateral após um tempo suficiente para evaporação do etanol.

O que se verificou foi um deslocamento no espectro como um todo para a direita à medida que a solução aplicada variava em concentrações menores de pesticida na solução. Afastou-se assim a posição de um dado pico (central) à aproximadamente 20nm no eixo dos comprimentos de onda, isto é, até quase a posição onde se encontrava o antigo pico adjacente da direita no padrão de interferência. Isto ocorreu para uma variação de concentração da pesticida em 100 vezes mais diluída. Construiu-se então curvas de calibração para esta amostra específica, que forneceu o valor da concentração daquele pesticida em uma dada solução para o deslocamento medido em nanômetros de um conhecido pico da PL. Estes resultados foram publicados como uma proposição de sensor óptico pelo efeito de guia de onda na alumina anódica porosa.¹⁹

Esta é uma configuração inteiramente nova da luminescência da alumina anódica pois a mais recente e próxima que havia², não apresentava a definição nos picos que a lateral tem como se vê na Figura 23, embora nela tenha sido também usado laser de radiação na faixa do ultravioleta (UV) na sua excitação. Mas o artigo apresenta pela primeira vez a relação entre o período de oscilação da PL e a espessura do filme de AAP usando a consideração de que se trata de um sistema óptico tipo Fabry-Perot², em que as múltiplas reflexões originadas internamente pela luminescência, acontecendo entre a superfície do filme e a camada barreira (camada de óxido adjacente ao alumínio) produzem uma interferência construtiva para alguns comprimento de onda presente na PL e assim forma este padrão de oscilação (veja Apêndice 1).

Figura 23 – Espectros de fotoluminescência do filme de alumina anódica porosa para 7 espessuras diferentes, aonde o período de oscilação diminui com o aumento da espessura do filme.

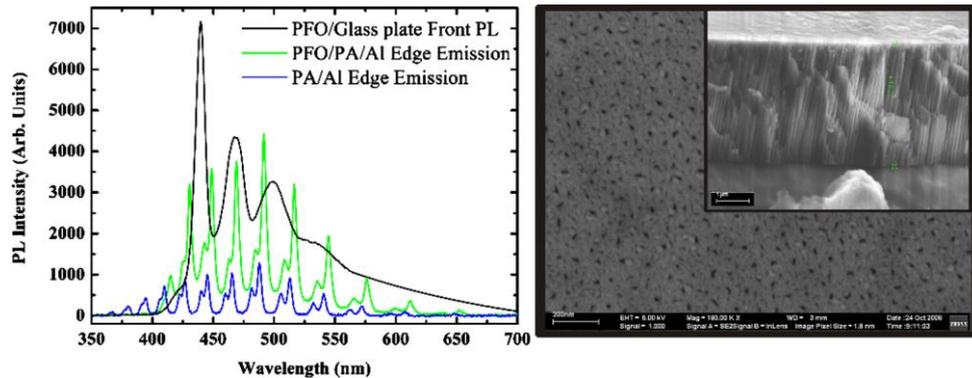


Fonte: Huang.²

Huang lançou mão da equação do sistema óptico Fabry-Perot que relaciona o período da oscilação (em comprimentos de onda) com o comprimento da cavidade (distância entre os espelhos ou espessura do filme de AAP), índice de refração do meio e reescreveu-a em termos de energia. Com as 7 amostras de espessura e portanto oscilação diferentes, apresentadas na Figura 23 ele obteve um valor praticamente constante para o produto (espessura $\times \Delta E$) pois todas tinham o mesmo índice de refração.

Examinando agora juntamente o espectro e a imagem de microscópio eletrônico de uma mesma amostra que foi também apresentada no artigo do Trivinho-Strixino¹⁹ sobre pesticida como se vê na Figura 24. Pode-se medir o período de oscilação e pela barra de comprimento estimar a espessura desta amostra pela imagem lateral dos poros.

Figura 24 – Espectros de emissão lateral (verde e azul) e a imagem de microscópio eletrônico da mesma amostra com vista superior e lateral (inserida) dos poros. A barra de comprimento aqui não bem visível na verdade tem o tamanho de 1µm. O polímero experimentado para tentar funcionalizar este “sensor” de PA (Alumina Porosa) foi um polímero da classe do Poli-Fluoreno (PFO).



Fonte: Trivinho-Strixino¹⁹.

O produto que Huang encontrou² foi de:

$$L \cdot \Delta E = 3,8 \times 10^5 \text{ nm meV}$$

onde L é a espessura da AAP em nm e ΔE o período de oscilação da PL em meV.

Do espectro azul acima sem Poli-Fluoreno (PFO) pode-se medir o período de oscilação, transformar em energia e obter a espessura, considerando o mesmo valor aproximado do índice de refração da AAP que Huang usou para obter o produto; aplicando neste caso, encontramos:

$$L = 3,8 \times 10^5 \text{ nm meV} / 124 \text{ meV}$$

$$L = 3,064 \mu\text{m}$$

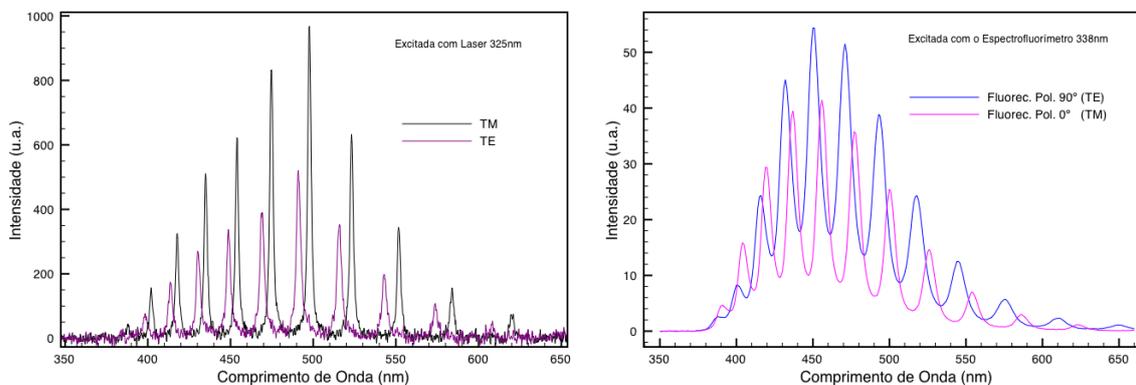
o qual está dentro do que se pode estimar sobre a espessura da alumina pela imagem do FEG ao lado do espectro ou seja aproximadamente $3 \mu\text{m}$. Posteriormente se apresentará outro exemplo reforçando assim que estas novas oscilações com picos mais definidos obtidos da PL lateralmente como apresentadas nas Figura 22 e Figura 24, são as mesmas às quais Huang se refere e portanto tem

mesma origem i.e. interferência Fabry-Perot. Mas como se já colocou, com a vantagem de estar polarizada.

Posteriormente se verificou que a estrutura de oscilação da PL obtida lateralmente também acontecia numa configuração óptica em que a excitação da radiação UV era num espectrofluorímetro (instrumento mais acessível e prático que o laser em questão) conforme se vê na Figura 25. Neles a posição dos picos são as mesmas para as duas configurações ópticas nesta mesma amostra, mas em ambos a luminescência é recolhida lateralmente.

Verifica-se que mesmo com o espectrofluorímetro os picos são mais definidos ainda do que na luminescência frontal e com laser como na Figura 23. Mas é interessante destacar aqui a forma da “envoltória” (PL), ou seja, a curva que define os picos, diferente para as duas excitações.

Figura 25 – Comparação dos espectros polarizados obtidos com excitação pelo laser UV (esquerdo) e pelo espectrofluorímetro (direito) da mesma amostra.



Uma vez confirmado através destes espectros medidos e os espectros obtidos por Huang de que trata-se do mesmo processo óptico a oscilação deles, apresenta-se aqui então os procedimentos, equipamentos e tipos de amostras e substancias escolhidas para este estudo já mencionado das propriedades ópticas da alumina na aplicação possível de detecção gasosa.

2.2.2 – Equipamento utilizado

Quanto aos equipamentos usados na obtenção dos espectros, trabalhou-se com um espectrofluorímetro, marca Shimadzu, modelo RF-5301 acoplado a um microcomputador PC, (veja Figura 26). Os parâmetros de ajuste deste equipamento se encontram no Apêndice 2.

Figura 26 - Espectrofluorímetro RF-5301 da Shimadzu de propriedade do Liec - Química / UFSCar, o porta amostra aqui montado é para se trabalhar com amostras em pó.



O espectrofluorímetro tem a fenda de saída em 90° com a de entrada (feixe de excitação) que era exatamente a configuração desejada para se recolher a luminescência lateral. Um porta cubeta já ajustado ao foco do feixe de excitação que permitia uma rápida troca de amostras como se mostra na Figura 27.

Figura 27 – Cubeta de acrílico alinhada facilmente no fluorímetro RF-5301. Uma deste tipo com tampa é a que foi inicialmente o suporte e o invólucro fechado para o teste da AAP no vapor de etanol/metanol.

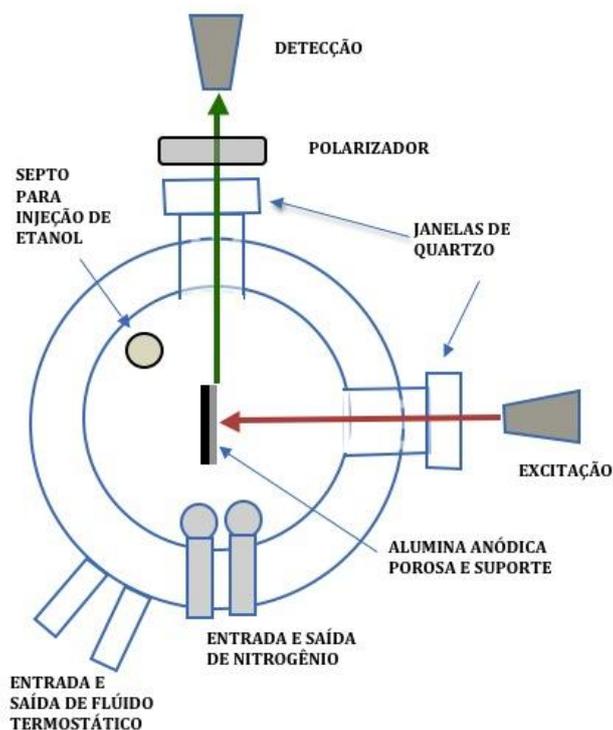


Mas, infelizmente não se conseguiu um feixe de excitação polarizado. É que diferentemente do laser, a potencia da radiação do espectrofluorímetro decai bastante através do polarizador a ponto de não permitir excitar a alumina o suficiente, embora quando excitada naturalmente a luminescência na saída passando pelo mesmo polarizador (analisador) permite a PL ser detectada para uma mesma abertura em ambas as fendas.

Mais tarde se construiu uma célula termostaticada com janelas de quartzo para passagem da radiação da excitação e da emissão da luminescência, entrada e saída de nitrogênio para “lavagem” da amostra e da retirada de vapores e um porta-amostra com 2 graus de liberdade, podendo girar e subir ou descer a amostra em relação ao feixe incidente do fluorímetro que é fixo, como se vê na Figura 28.

A região em que está localizada a amostra tem um volume de aproximadamente 94 ml.

Figura 28 – Diagrama e fotografia da célula termostaticada com janelas de quartzo e porta-amostra ajustável. Ela é fixada (colada) á uma base removível do espectrofluorímetro.



2.2.3 - Fotoluminescência de Excitação (PLE)

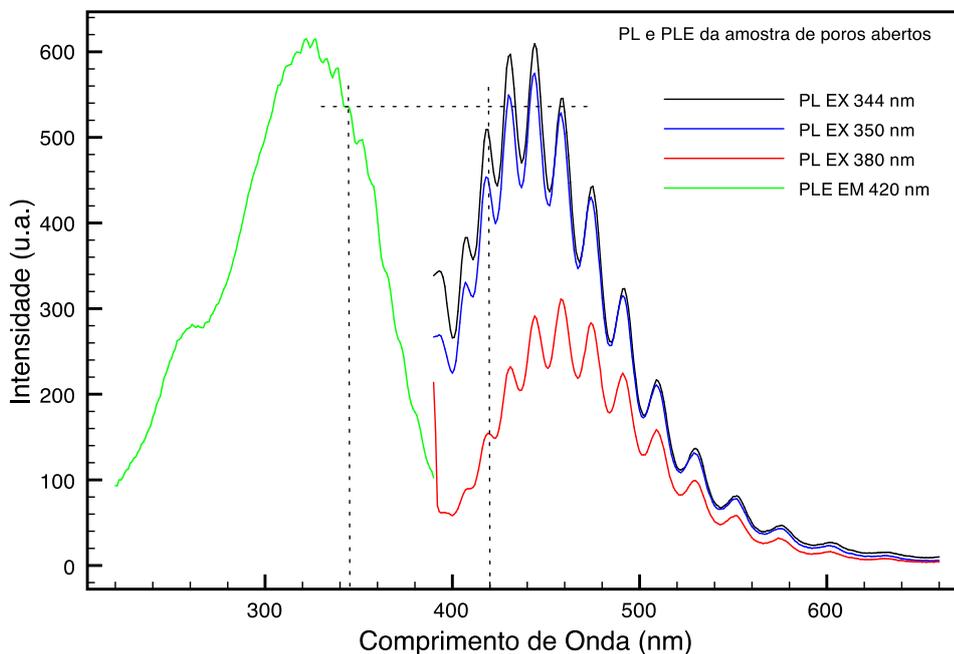
A técnica conhecida em espectroscopia como “Fotoluminescência de Excitação” é a observação do sinal de fotoluminescência de uma certa amostra em um comprimento de onda fixado enquanto a amostra é excitada em valores de comprimentos de onda que variam continuamente dentro uma certa faixa pré-estabelecida.

O espectro de PLE demonstra o quanto cada valor de energia (nm) da excitação contribui em intensidade para o valor da luminescência de um comprimento de onda fixado. Por esta razão o espectro de PLE se encontra sempre sobre a faixa de excitação e a sua intensidade corresponde a contribuição em energia que aquele comprimento de onda teve para o valor fixado que está sendo medido pelo detector do instrumento.

A Figura 29 mostra exemplos de PLE e PL observado em um comprimento de onda fixo de 420 nm, enquanto a amostra foi excitada entre 220 nm e 390 nm. Observe que a posição dos picos de oscilação para diferentes energias de excitação (comprimentos de onda) nos espectros de PL, não variou. Isto é uma comprovação de que a posição dos picos só diz respeito a estrutura física da alumina porosa que compõe um sistema óptico tipo Fabry-Perot como apresentado no tópico “luminescência frontal e lateral” e na Figura 23.

Uma das utilidades deste tipo de espectro foi estimar o comprimento de onda de excitação que produz maior intensidade na luminescência, como na Figura 29, em que o espectro PL (preto – o maior) foi excitado por 344nm. Sua intensidade é aproximadamente a mesma do espectro de PLE (verde) no ponto onde o comprimento de onda é de 344nm (excitação da PL) para o ponto correspondente na PL (a envoltória das oscilações) de 420nm (detecção da PLE), veja linhas tracejadas na Figura 29.

Figura 29 – Espectros conjuntos de PL excitados em 3 comprimentos de onda (344nm, 350nm e 380nm) e PLE (verde) observado em 420 nm. Amostra E.

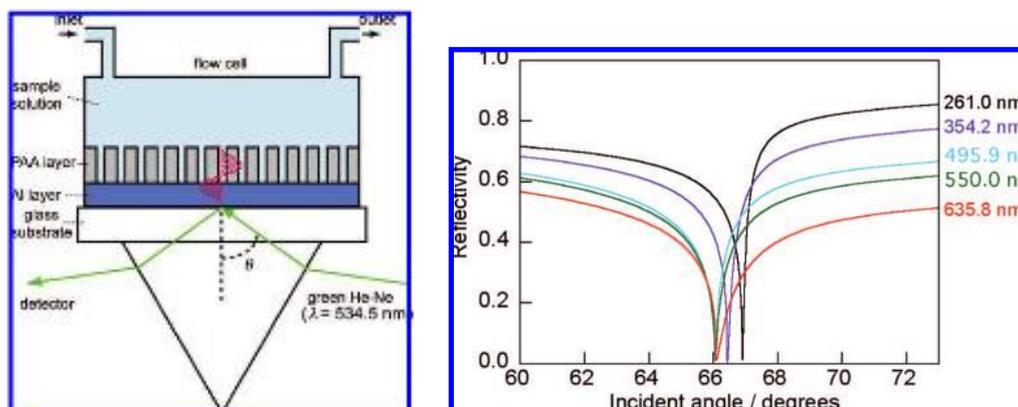


2.3 - Fases de Substâncias para detecção

2.3.1 - Líquidos

Sabe-se que AAP é usada como sensor em substâncias líquidas na bioquímica numa configuração óptica onde se observa seus modos de vibração diretamente por refletividade. Nesta configuração um único comprimento de onda incidente de um laser em diversos ângulos ajusta os modos de vibração de guia de onda que o filme fino de AAP forma. É a posição (em ângulos) deste modos que se altera com a presença das substâncias com diferentes índices de refração²⁰ como se vê na Figura 30. Esta é uma técnica mais exigente que a fotoluminescência em termos de ajustes ópticos, mas traz a vantagem de não necessitar de uma fonte de radiação ultravioleta (UV).

Figura 30 – Configuração esquemática de um sensor óptico tipo guia de onda com uma distribuição de campo idealizada de um único modo do guia e o espectro angular da AAP/AI para soluções de diversos índices de refração.



Fonte: Yamaguchi.²⁰

No tipo de filme e configuração aqui utilizada houve poucos testes sobre a alteração do espectro usando líquidos sobre o filme de AAP. Talvez por que se procurava investigar somente a alumina como um sensor para gases. Mas depois se verificou a importância destes espectros na construção de uma hipótese para o funcionamento do sistema óptico total como será apresentado posteriormente. Além disso a configuração óptica com o laser, espelhos e a fibra óptica acoplada ao espectrômetro permitiu isto com certa facilidade.

A obtenção dos espectros das amostras quando em contato com líquidos obriga que a posição da superfície deste contato fique horizontal. Enquanto se usava o laser como excitação foi possível mudar a direção do feixe e posição da amostra de maneira a realizar testes com líquidos antes de se construir uma célula específica para esta fase de substâncias. Assim, com a amostra na horizontal e feixe do laser verticalmente sobre um dos lados da superfície do filme, foi ajustado o sistema e registrado o espectro.

Alguma alteração significativa pode ser esperada pois uma mudança grande do índice de refração do meio superior em contato com o filme, como o ar ($n=1,00$) para água ($n = 1,33$) deveria ser mais que suficiente para uma modificação drástica no sistema Fabry–Perot que a alumina forma.

2.3.2 - Gases (Vapor)

O teste da interação de gases com a AAP foi inicialmente executado com a amostra selada em uma cubeta transparente ao UV, com uma parcela de etanol/metanol líquido em evaporação e esta alinhada no espectrofluorímetro como se mostra na Figura 27.

Inicialmente nenhuma alteração foi observada no espectro com o álcool isopropílico, depois então o etanol e o metanol surpreenderam, pois rapidamente produziram grande alteração na posição do espectro para um volume de 20µl destas substâncias³.

Mais tarde comparando-se a taxa de vaporização dos álcoois (considerando a do éter como uma unidade) se percebeu que não se deu tempo suficiente ao álcool isopropílico uma vez que este evapora mais lentamente⁴ que o etanol ou metanol e por esta razão não se percebeu com ele alguma mudança no espectro da amostra dentro dos 10 minutos observados.

Estes álcoois evaporando dentro da cubeta fechada com a AAP suspensa são apresentados nas Figura 31 e Figura 32. Elas estão neste tópico apenas a título de ilustração do que se tornou o ponto de partida para toda investigação baseada no uso da AAP como sensor de diferentes espécies químicas.

Nestas figuras se tem os espectros pontilhados vermelhos que representam a luminescência lateral (recolhida paralela à superfície da amostra) somente sujeita a atmosfera e na temperatura ambiente (24°C). Os espectros seguintes foram obtidos após a adição do etanol / metanol (40µl), logo tampada a cubeta (0 minutos) e posteriormente após decorrido 2 minutos e 5 minutos. A mudança na intensidade, posição e até forma dos picos é evidente e mais pronunciada no caso do etanol.

O que será mostrado posteriormente nos resultados como algo muito vantajoso para um sensor foi o rápido e completo retorno ao espectro original (ar) após um assopro da amostra com nitrogênio.

³ Este volume de 20µl era o mínimo valor da micropipeta disponível naquele momento.

⁴ Taxa de evaporação (éter=1): Isopropílico = 7,7; Etanol = 7,0; Metanol = 5,2.

<http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/>

Figura 31 – Espectros de PL da amostra C antes (Ar) de depois da adição de gotas (40 μ l) de metanol na cubeta que contem a amostra. A excitação foi de 337nm.

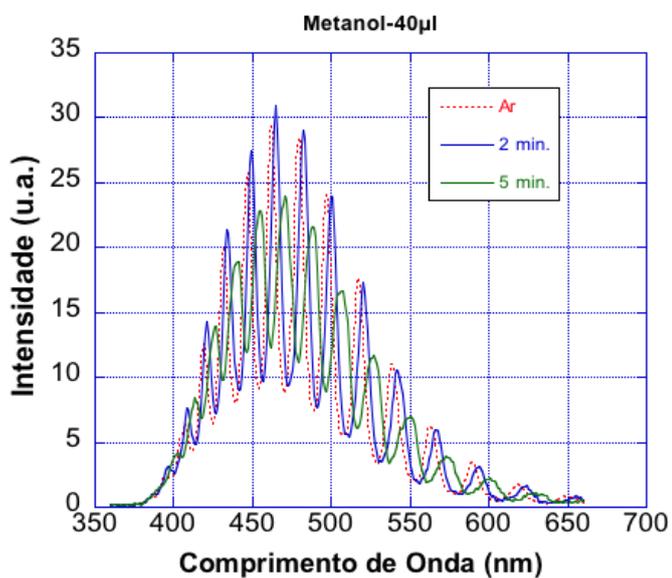
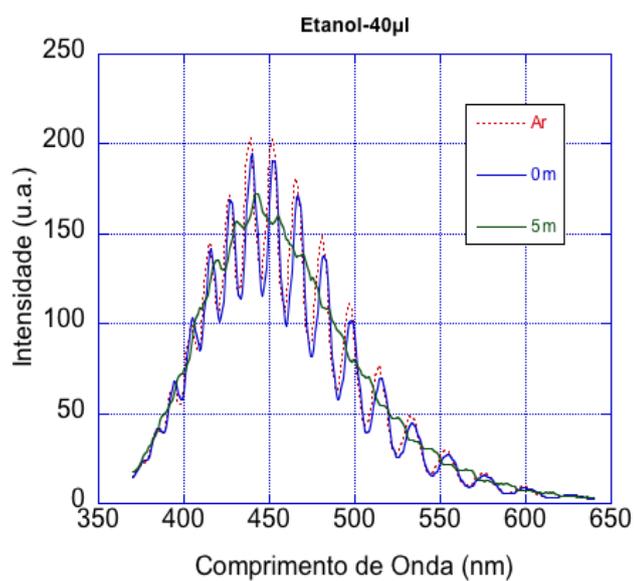


Figura 32 - Espectros de PL da amostra C antes (Ar) de depois da adição de gotas (40 μ l) de etanol na cubeta que contem a amostra. A excitação foi de 337nm.



2.4 - Medidas com vapor de etanol

Mesmo havendo certa diferença do efeito do etanol e metanol no espectro, foi escolhido inicialmente somente o etanol para se estudar por ser o mais importante combustível nacional depois da gasolina e toxicidade bem menor que o metanol.

2.4.1 - A adsorção da célula

Uma questão que se pode colocar aqui é: Com esta metodologia para relacionar quantitativamente a modificação espectral da PL da AAP com a concentração de vapor de álcoois na célula é possível descartar a influencia da área da célula de vidro além das suas janelas de quartzo? Ou ainda, quanto por cento de moléculas evaporadas é adsorvida pela célula? Esta é uma questão importante principalmente se injetar na célula uma quantidade bem pequena de álcool como por exemplo usando uma seringa contendo somente álcool já em estado gasoso.

A questão da continua adsorção de etanol pelas paredes interna da célula foi melhor entendida usando observação visual das gotas de etanol na célula, mediu-se o tempo para evaporação total destas gotas. Foi adicionada pela micro-seringa inicialmente 10 μ l de etanol na célula selada com a amostra no lugar e se mediu em torno de 10 minutos para completa evaporação deste líquido na célula à 25°C. Em seguida foi adicionado mais 10 μ l e então necessitou de aproximadamente 3 horas para esta gota evaporar completamente. Somente com estes resultados pode-se afirmar que as paredes da célula não ficam adsorvendo etanol numa taxa continua e suficiente que impeça que a pressão de vapor no interior da célula seja alcançada. Mas é possível que não faça muito sentido tentar levantar uma curva de mudança quantitativa da PL para valores injetados menores que 10 μ l de etanol na célula, ou ainda se pode afirmar que para pequenas quantidades injetadas não se pode desprezar a influencia das paredes da célula. Para isto talvez uma cubeta de quartzo seria mais apropriada por ter uma área bem menor e o material apresentar pouca adsorção aos álcoois.

2.4.2 – Limite de detecção de etanol e metanol

Tentando encontrar o limite mínimo de detecção de etanol ou metanol pela alumina porosa foram feitos testes no início desta pesquisa ao se constatar o definitivo efeito destes álcoois no espectro. Nesta ocasião procurou-se encontrar alguma forma de variação do espectro de PL da AAP para os álcoois injetados como gás.

Em vez de se injetar álcool líquido dentro da célula para este evaporar como de costume recolheu-se uma certa quantidade de gás com uma micro-seringa tipo *gas-tight* de um balão de vidro, vedado e parcialmente ocupado com álcool líquido em temperatura constante durante 24 horas para se garantir o equilíbrio das fases líquidas e gasosas. Na região aonde se encontra a fase gasosa também chamada de *headspace*, o álcool está à pressão de vapor que é previamente conhecida para a temperatura de equilíbrio e assim pode-se calcular o valor aproximado da concentração do vapor ali. Desta região foi que se extraiu um volume definido de vapor e depois inserindo na cubeta vedada com a alumina. Estes recursos e procedimentos foram realizados com ajuda da Dra. VANESSA CRISTINA GONÇALVES.

Nestas circunstâncias nada foi verificado, ou seja, nenhum tipo de alteração visível no espectro da amostra em questão.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E ANÁLISES

Uma vez que já se estabeleceu sobre o uso da fotoluminescência lateral como método mais preciso e provavelmente mais sensível também para investigação das propriedades ópticas das amostras quanto ao uso como sensor gasoso, apresenta-se agora o que decorreu como resultado e análise da aplicação deste método para as diversas situações em as que as amostras foram submetidas como por exemplo, tipo e concentração das substancias gasosas, temperatura da célula, polarização da emissão da PL, etc.

Aqui então, pretende-se inicialmente uma descrição das principais modificações nos espectros de PL de filmes de AAP com poros vazios e preenchidos.

3.1 - Polarização

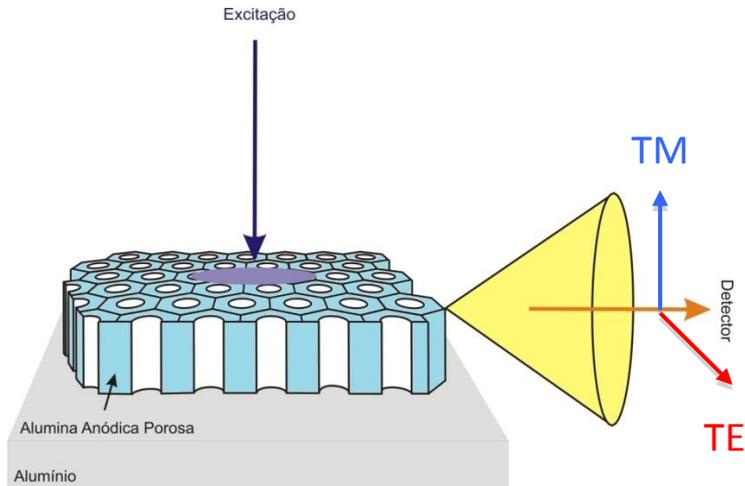
Mesmo sendo as amostras excitadas por radiação não polarizada e não coerente emitida pela lâmpada de Xenônio do espectrofluorímetro na região de UV e não por laser, suas luminescências foram observadas como sendo polarizadas em sua maioria.

Uma vez que a alumina anódica porosa pode ser vista como um guia de onda e um sistema óptico deste tipo possui seus modos de transmissão pode-se com um polarizador na emissão da PL (analisador) selecionar estes modos. Estes são, o transversal elétrico (TE) e transversal magnético (TM).

Como as amostras ficam com a superfície em frente ao feixe de excitação e assim seus poros paralelos a este, mas perpendiculares a fenda de emissão, obtêm-se o modo TE quando o analisador estiver ortogonal aos poros ou paralelo a superfície e o modo TM quando estiver perpendicular a superfície, conforme Figura 33. Deve-se entretanto considerar a redução da intensidade do sinal da PL ao se observar os modos TE e TM. Sem o analisador ou o polarizador na frente da

emissão da PL o espectro é naturalmente de maior intensidade e com ambos os modos presente.

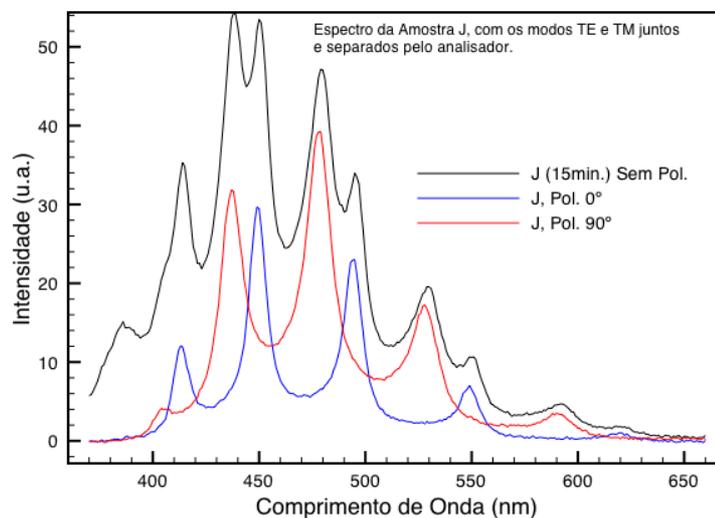
Figura 33 – Direção de polarização dos modos TM e TE em relação à superfície do filme de AAP.



Fonte: Trivinho-Strixino

Para uma amostra mais fina (15 minutos de anodização) como por exemplo a amostra J que apresenta menor numero de picos por ter menor espessura como já explicado no tópico 2.2.1 (luminescência), tem-se os dois modos TE e TM presentes e bem separados no mesmo espectro total (sem o polarizador) como se vê na Figura 34.

Figura 34 - Espectros da amostra J (Anodização de 15 min.) obtidos sem polarizador na emissão da luminescência e com polarizador em 0° (TE) e 90° (TM) com relação à superfície da amostra.

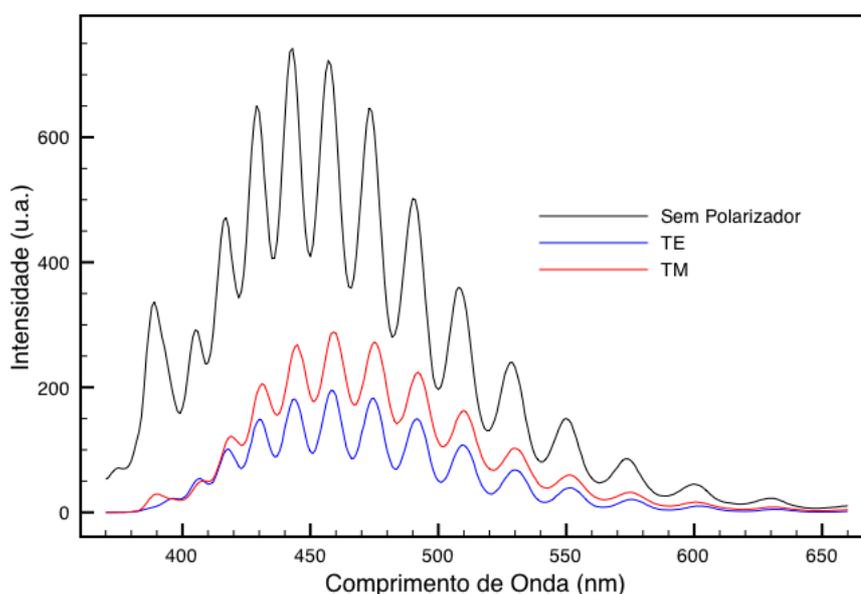


É importante esclarecer logo aqui que o espectro total (preto) desta amostra J, obtido sem o polarizador e que tem presentes as duas componentes TE (azul) e TM (vermelho) não representa a soma simples destas componentes ainda que multiplicadas por algum fator como se vê na Figura 34.

Até agora uma explicação para pouca intensidade nos espectros polarizados dos modos TE e TM na região de baixos comprimentos de onda (350nm - 430nm) pode estar relacionado à absorção do próprio polarizador nesta região. Esta absorção é bem pronunciada nesta região visto que neste gráfico da Figura 34, o pico em 388 nm se reduz a aproximadamente 8% no modo mais intenso.

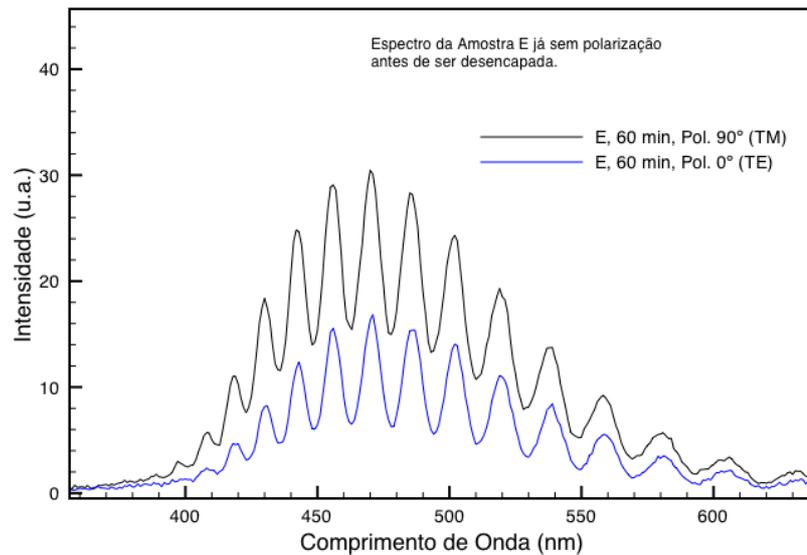
Mas algo novo com respeito a polarização aconteceu com a amostra E, que difere das demais apenas quanto a concentração de ácido oxálico no eletrólito, com 0,1M em vez do tradicional 0,3M. Seu espectro tem as componentes TE e TM praticamente na mesma posição ou seja não há quase polarizabilidade, como se vê na Figura 35.

Figura 35 - Espectros do modo TE, TM e total (sem polarizador) da amostra E, com estes componentes TE e TM praticamente sem polarizabilidade. Percebe-se uma razoável absorção do polarizador principalmente na região de baixos comprimentos de onda.



Esta ausência de polarizabilidade da amostra E fica mais evidente em um gráfico onde aparecem somente os modos TE e TM conforme apresentado na Figura 36, pode-se notar que a posição em comprimentos de onda dos picos é quase a mesma. Mas os dois modos TE e TM diferem na intensidade e posição de seus máximos da PL (envoltória). Este desalinhamento dos máximos da envoltória será importante quando se buscar entender modificação na PL total, por exemplo ao se expor a alumina a alguma substância, uma vez que mecanismos diferentes podem estar na origem desta assimetria.

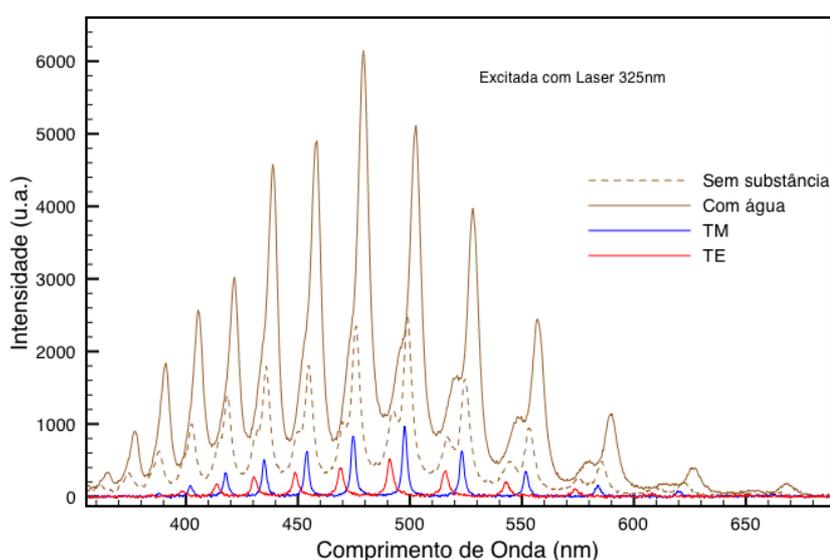
Figura 36 - Espectros da amostra E com os modos TE e TM quase coincidentes nas posições dos picos.



3.2 - Modificações do padrão de Interferência

A adição de água sobre o filme de AAP provocou um deslocamento modesto dos picos para direita mas uma grande intensificação destes, i.e. grande aumento de intensidade em todos comprimentos de onda, como se vê na Figura 37.

Figura 37 – Espectro lateral (não polarizado) da amostra 2.2 excitada com laser (325nm) coberta com um filme de água. Os modos TE e TM foram obtidos sem substâncias presentes exceto o ar.

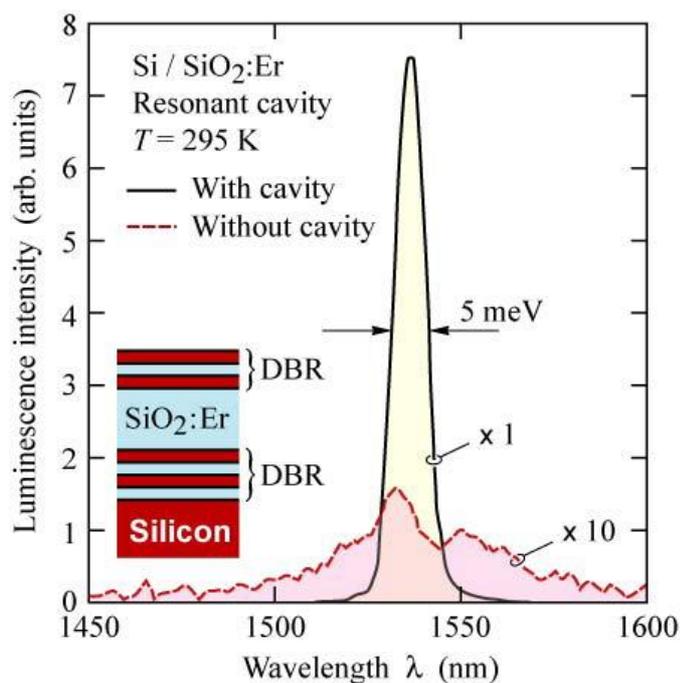


Muito embora o interesse nesta fase de obtenção dos resultados não fosse a investigação das substâncias que podem preencher os poros da AAP, as alterações observadas nas espectros com a adição da água, por exemplo, podem ser entendidas levando-se em conta a presença de uma nova superfície sobre o filme de alumina com um índice de refração maior que o do ar. Esta configuração (AAP + nova superfície) permite um maior confinamento do feixe da PL no filme de alumina.

Esta intensificação da luminescência com a nova superfície (água) parece semelhante a que acontece na emissão confinada onde as múltiplas reflexões da radiação do sistema emissor confinado (cavidade ressonante) aumentam a intensidade da luz, por exemplo, a emitida por um diodo emissor de luz (LED) confinado por “Refletor de Bragg Distribuído” (DBR), como se vê na Figura 38.

É possível que o mesmo efeito tenha se conseguido tanto com a adição de água como de PFO (Poli-Fluoreno) onde se verifica um aumento real mostrado na Figura 24.

Figura 38 – Intensificação da PL do Óxido de Silício dopado com Érbio pela cavidade ressonante.



Fonte: E.F. Schubert.²¹

O motivo que atraiu muita atenção no estudo da luminescência lateral da alumina foi o grande deslocamento do espectro emitido quando a amostra esteve sujeita ao vapor das substâncias voláteis testadas como o etanol e metanol depositado em forma líquida no fundo da cubeta que continha a alumina.

A permanência da estrutura de picos com o vapor de álcool já era algo importante pois como já mencionado no tópico sobre fase líquida, o contato físico de líquido como água ou álcool na alumina destruía totalmente o sinal lateral da PL. Na verdade como a amostra se encontrava na horizontal foi observado que, até mesmo um corpo qualquer como um pedaço de fita teflon depositado sobre a amostra entre o ponto de excitação do laser e o detector, apagava o sinal.

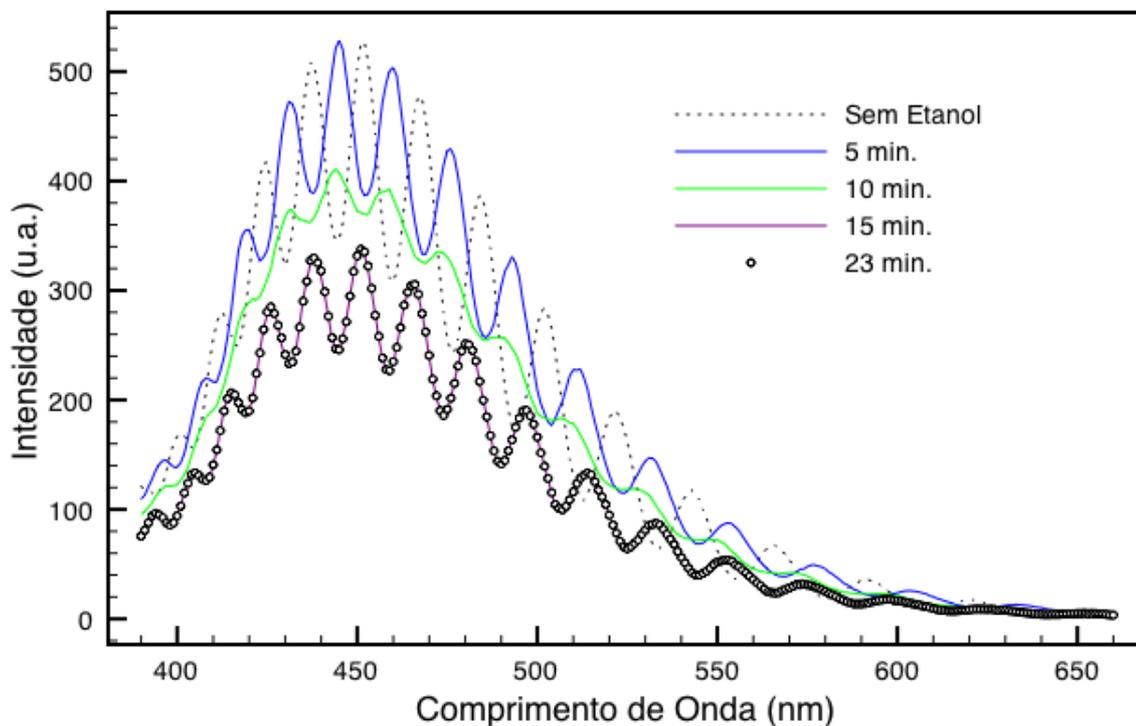
Concentrando então os testes da alumina como sensor somente de gases (vapor) das substâncias citadas, logo se observou que este deslocamento do espectro era lento (minutos) o suficiente para que pudesse ser acompanhado e analisado pelo fluorímetro.

Procurou-se obter a dinâmica da detecção registrando a evolução (alteração da posição dos espectros com o tempo) até a situação de repetição espacial do mesmo espectro. Ou seja, sobreposição dos últimos dois espectros para um intervalo de tempo, como se vê na Figura 39 entre 15 minutos e 23 minutos, interpretando assim como o final da evolução ou situação de equilíbrio para o sensor nesta concentração de vapor.

Nesta dinâmica para diferentes concentrações de vapor e temperaturas, encontraram-se algumas particularidades interessantes para se obter mais informação para um melhor entendimento do mecanismo de detecção. Uma destas particularidades no exemplo da Figura 39 é uma subida dos vales dos picos, ou seja, picos menores, ao mesmo tempo em que estes se deslocam para direita em comprimentos de onda (espectro azul, 5 min.). Em seguida esta estrutura de picos vai se reduzindo cada vez mais enquanto a própria luminescência também se reduz de intensidade (espectro verde, 10 min.) para então se estabilizar num valor final de intensidade e com a estrutura de picos reconstruída novamente mas outra posição destes em comprimentos de onda (espectro lilás, 15 min. e círculos pretos, 23 min.).

O que portanto se percebe apenas neste exemplo, isto é, nesta amostra, temperatura, álcool e concentração específica são várias alterações no espectro provocadas pelo vapor de etanol enquanto este vai aumentando de concentração no interior da célula pela contínua mas não constante evaporação do líquido injetado.

Figura 39 - Modificações do espectro de PL lateral (pontilhado) da AAP sob vapor de etanol após injeção de 100 μ l de etanol líquido na célula selada com temperatura de 25°C. (Amostra E, 100 μ l, série A)



3.2 – Deslocamento espectral dos picos somente em comprimentos de onda (Horizontal)

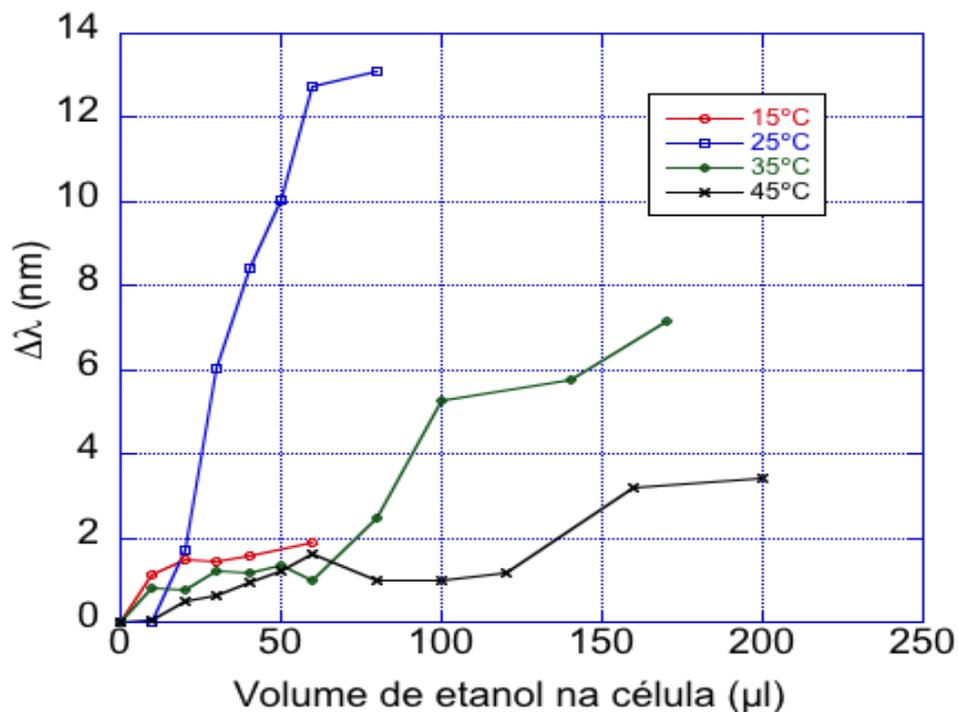
Como já se viu, várias modificações acontecem no espectro enquanto o álcool evapora dentro da célula com a amostra, assim se descreverá cada tipo de modificação de maneira isolada não descartando que algumas delas podem estar interligadas entre si.

O deslocamento em comprimentos de onda (horizontal) do espectro é o mais interessante até então, pois é o que mais altera o espectro original em termos de posição de picos. Também é o mais sensível à presença do vapor de etanol / metanol. Este deslocamento é melhor permitira alguma relação quantitativa da variação da posição de um pico com a concentração de vapor por exemplo.

Como se vê na Figura 39 o deslocamento horizontal não é o único efeito que o vapor produz, mas a razão para este conjunto de alterações é que trata-se neste caso de um exemplo de 100µl de etanol líquido injetados de uma vez. Caso a injeção seja gradativa, de 10µl em 10µl, o deslocamento também o é. Procurou-se então encontrar uma relação entre esta concentração e o deslocamento dentro da região onde o espectro tem um comportamento mais simples, isto é, somente deslocamento.

Adicionando por exemplo, gradativamente de 10µl em 10µl de etanol para uma mesma temperatura e registrando-se no tempo vários espectros até ao momento em que eles comecem a se sobrepôr, mede-se o deslocamento total de um único pico de referencia (o mais intenso por exemplo). Tomando então sempre este mesmo pico quando se variava a temperaturas se construiu as curvas de deslocamento para uma mesma amostra de AAP (amostra E) e álcool (etanol) em 4 temperaturas diferentes, como se vê na Figura 40.

Figura 40 - Deslocamento máximo ($\Delta\lambda$) de um pico específico com a adição gradativa de etanol na célula para 4 temperaturas (amostra E).



Nas curvas da Figura 40 pode-se ver uma grande vantagem para o uso deste sensor em temperatura ambiente (25°C) sobre as demais temperatura, pois em 25°C se tem mais linearidade e sensibilidade desde 20µl até 60µl. Após este valor a curva tende para a estabilidade e é aí que se dá o início dos outros efeitos mostrados na Figura 39, que são: destruição dos picos aos 10 minutos (espectro verde), reconstrução dos picos e retorno do espectro aos 15 minutos mas já com outra intensidade final (espectro lilás) e aí finalmente estabilizando (círculos fechados).

Deve-se notar que há um deslocamento muito menos expressivo para temperaturas maiores e menores que 25°C para o mesmo valor de 60 ml no eixo dos volumes.

Nas temperaturas de 15°C e 35°C, os primeiros 10µl injetados já provocaram um bom deslocamento em comparação das curvas de 25°C e 45°C, todavia o sistema sensor perde a “sensibilidade” daí por diante, pois até aos 60µl pouco se desloca o pico referencia. Mas na temperatura dos 45°C após o primeiro 10µl a curva cresce linear até 60µl.

Estas curvas podem ser entendidas como isotermas de adsorção, ou seja, medida à temperatura constante do volume adsorvido (V_{ads}) na superfície em função da pressão do gás adsorvido. Desta forma, podem ser entendidas como curvas de calibração do sensor em relação à concentração de etanol.

Mas deve-se aqui ter cuidado, pois como já foi exposto no tópico sobre “Considerando a evaporação no interior da célula” (Anexos 1), 18µl de etanol líquido evaporado já atinge a pressão de vapor para o volume da célula e a temperatura de 25°C, mas são necessários aproximadamente 2 horas para evaporar esta quantidade em 25°C. Pode-se então perguntar, o que exatamente a alumina está detectando?

Ao que parece pode estar acontecendo uma detecção bem mais sensível por parte da alumina do que algo como apenas o vapor que se acrescenta ao ambiente quando uma nova porção (10µl) cai da micro-agulha e se espalha na base da célula aumentando um pouco mais a área total de evaporação. Portanto para se ter uma curva mais precisa de deslocamento de um pico versus concentração de vapor deve-se ter mais controle quantitativo do vapor presente na célula.

Com estas novas informações sobre uma possível alta sensibilidade, pode-se agora retornar ao tópico 2.4.2 (Limites de detecção de etanol e metanol) e sugerir que, após toda experiência posterior com o sistema alumina – célula, deve-se no futuro repetir aquela metodologia pois é provável que o motivo da não detecção somente com gás (adição apenas do gás) tenha sido por que se consumiu a maior parte da quantidade de moléculas por adsorção pelas paredes da célula inicialmente.

Assim, o teste de injeção de gás deveria no futuro ser novamente aplicado modificando o estado inicial, injetando gás somente após se ter adicionado e aguardado evaporar completamente 10µl aproximadamente do líquido para este tamanho de célula, pois como se observou na Figura 40 na curva de 25°C a inclinação é pronunciada a partir dos 10µl o que pode indicar uma sensibilidade suficiente.

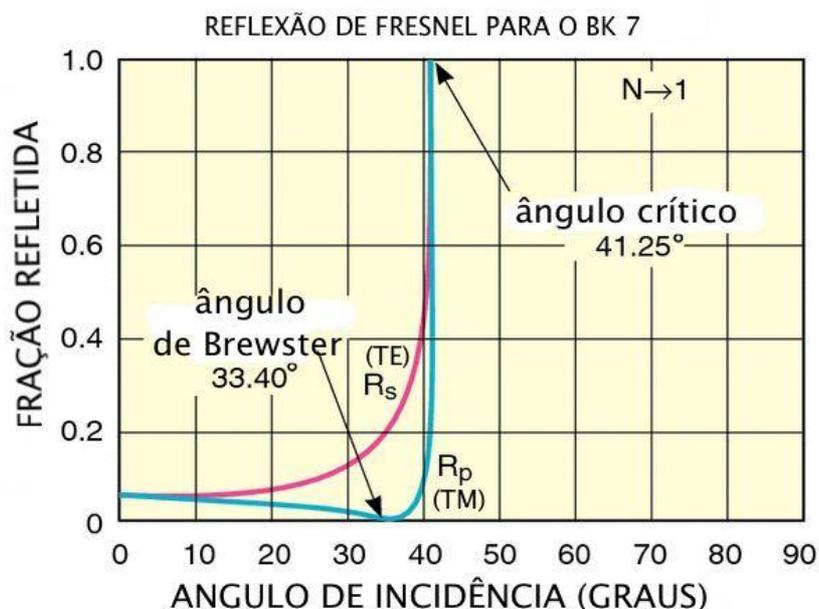
3.3 – Deslocamento em Intensidade (Vertical)

Uma causa provável para o deslocamento vertical, ou seja, o deslocamento da intensidade do espectro mesmo com a menor quantidade de etanol (10 μ l) injetada na célula, pode estar no diferente efeito que a presença de vapor provoca no sistema sensor, para cada modo de oscilação da onda eletromagnética, transversal elétrica (TE) e transversal magnética (TM) da PL emitida pela amostra.

Numa curva de refletância em função do ângulo de incidência para um único comprimento de onda (sistema simples vidro-ar), com a luz na direção, vidro para o ar, tem-se uma separação clara na intensidade dos modos TE e TM. Ela separa-se enquanto o ângulo de incidência varia desde 0° passando pelo ângulo de Brewster até o ângulo crítico onde as intensidades voltam a se igualar.

Dentro deste intervalo do ângulo, cada modo TE e TM apresenta intensidades diferentes para um mesmo ângulo de incidência, como se vê na Figura 41.

Figura 41 – Exemplo de refletância do sistema dielétrico-ar (reflexão interna) para os modos TE e TM de polarização em um único comprimento de onda definido. O dielétrico é um vidro conhecido como BK 7 , $n=1,5168$ (587,6nm)⁵. Adaptado de “Newport Corporation, Optics Formulas”



⁵ <http://refractiveindex.info/?group=GLASSES&material=BK7>

Vê-se na Figura 41 que esta propriedade de assimetria entre os modos, proporciona uma grande diferença de variação de intensidade para uma pequena variação no ângulo de incidência principalmente próximo do ângulo crítico, a refletância total dependerá assim fortemente da posição angular do feixe de incidência não polarizado. Outra maneira de se obter esta alteração é a mudança no índice de refração de pelo menos um dos meios neste sistema aqui exemplificado.

Pode-se então aqui se perguntar, em que ângulo de incidência nosso sistema alumina com emissão lateral opera? Quão semelhante este sistema trabalha como o vidro-ar?

Em uma simulação de um sistema de um filme fino de um dielétrico sobre substrato de metal e em um ambiente de ar, (veja Figura 58 no Apêndice 1) por exemplo, se obtêm a forma dos picos de refletância semelhante aos dos espectros obtidos das amostras de AAP, somente para ângulos de incidência pequenos como 30°; nestes ângulos os picos e vales estão em grande simetria (largura a meia altura dos picos semelhante à distancia entre eles) e isto pode trazer indicações para se responder a primeira pergunta.

Na condição apresentada pela simulação a luminescência que se analisa é a de baixo ângulo, a que produz picos e vales mais simétricos. Sabe-se ainda que o índice de refração da AAP, $(n=1,67)^2$ produz um ângulo crítico menor (32°) do que o do vidro (42°). Como a radiação analisada é a emissão lateral ou quase “rasante” isto é, próximo ao ângulo crítico, é bastante aceitável a possibilidade de que esta luminescência seja das interferências de um ângulo realmente baixo e próximo do ângulo crítico que é onde acontece a maior assimetria na refletividade entre os modos TE e TM, conforme a Figura 41. Assim as intensidades dos modos TE e TM que juntos produzem o espectro total (sem analisador) teriam diferentes respostas, provocando a subida assimétrica do espectro diante da crescente concentração do vapor de etanol sobre a amostra, uma vez que conforme se viu no tópico de polarização, os dois modos separados tem PL com máximos deslocados um em relação ao outro. Pode-se ter neste sistema uma situação de grande sensibilidade pois operando nesta região, em que o ângulo da luminescência observada está entre o ângulo de Brewster e o ângulo crítico, tem-se ai uma grande variação da refletividade para o modo TM com respeito ao ângulo.

3.4 - Destruição da Interferência

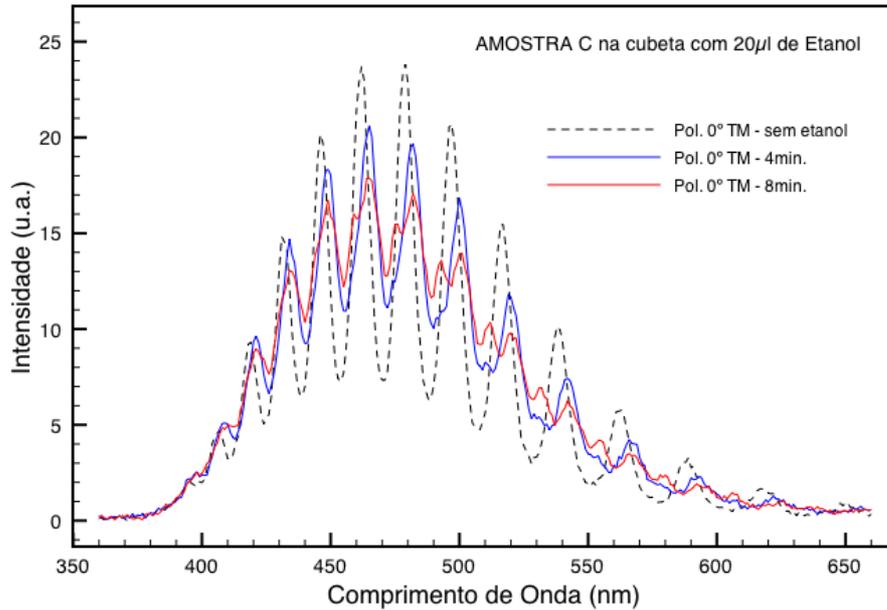
Esta nomenclatura de “destruição” ou “degeneração” deve-se ao fato da redução da intensidade relativa dos picos até se perder quase completamente a estrutura de “oscilação” da luminescência. Pensava-se inicialmente que era um efeito exclusivo do vapor de metanol mas também surge com o etanol. O que sucede é que algumas vezes a destruição dos picos já havia acontecido mas o intervalo de tempo de medida entre os espectros obtidos encobria o efeito, ou seja, entre um espectro registrado e o próximo, os picos “destruíram-se e construíram-se” novamente.

Este é um efeito que chama uma especial atenção visto que se mostra em algumas vezes no espectro como uma situação limite, ou seja, em vez do espectro avançar no eixo dos comprimentos de onda continuamente com a adição uma grande concentração de etanol injetado (no caso da amostra E, acima de 50 μ l na temperatura de 25°C), o deslocamento do espectro para entre 2 oscilações originais consecutivas (azul, 5 minutos) e começa a “degenerar-se” como se vê no espectro verde (10 minutos da injeção dos 100 μ l) da Figura 39. É como se o pico não atingisse a próxima fase da oscilação.

Este é um efeito que foi observado nas amostras mais estudadas, (C, D e E). O que é interessante pois a amostra E que teve seus poros abertos não tem uma superfície com óxido (óxido de alumínio que fecha boa parte dos poros na primeira anodização quando se encerra o crescimento dos poros) como a C e D, pois nela este óxido foi retirado pelo processo descrito no tópico 2.1.4 (Anodização) e além disso, quase não foi observada polarizabilidade.

Mas como existia anteriormente alguns espectros das amostras C e D polarizados e com etanol, se fez ai uma investigação desta destruição dos picos. É importante ressaltar aqui que na amostra E não se observou polarizabilidade nem antes nem depois da abertura dos poros. A Figura 42 é o espectro polarizado da amostra C em uma cubeta no espectrofluorímetro adicionado 20 μ l de etanol. A concentração de vapor numa cubeta fechada para esta quantidade de liquido injetado é bem maior que na célula fabricada por ter esta um volume bem maior.

Figura 42 - Degeneração do espectro da amostra C analisado com polarizador .

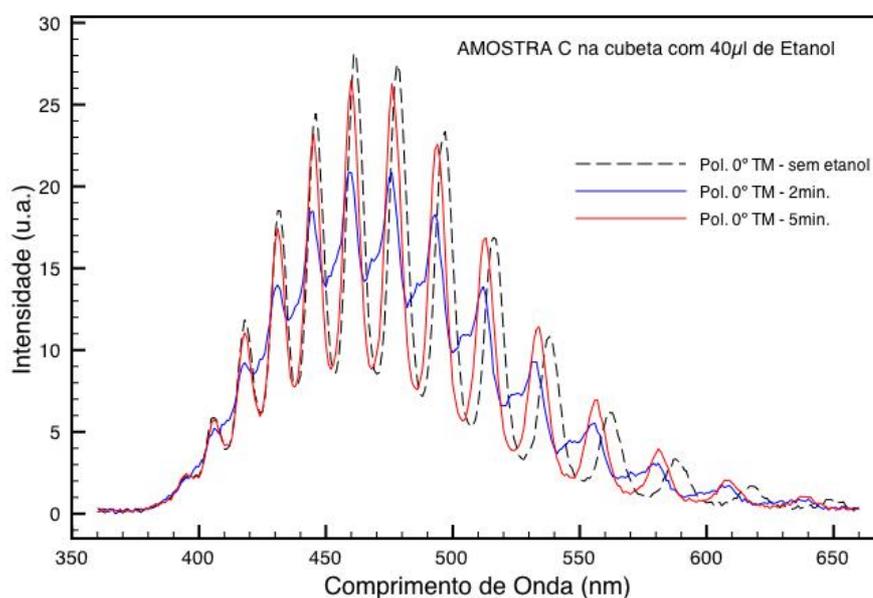


Verifica-se neste caso (polarizado), que aconteceu também o deslocamento normal dos picos, isto é, do espectro da alumina somente ou sem etanol (espectro preto tracejado) para o espectro azul, medido 4 minutos após a injeção do etanol semelhante como aconteceu aos da Figura 39. Mas agora polarizado verifica-se o surgimento de um 2º conjunto de picos (espectro vermelho, 8 minutos) adjacentes ao que parou (espectro azul, 4 minutos) e que estão se desvanecendo como se mostra na Figura 42. Este efeito pode estar indicando a existência de 2 mecanismos diferentes, além do que chama atenção pelo fato de que é bem mais pronunciado para os comprimentos de onda acima de 450 nm e este não é o comportamento esperado para um sistema óptico de guia de ondas onde somente a mudança do índice de refração efetivo vai modificando todo o espectro para novas frequências de interferência isto é, ainda levando o espectro todo para comprimentos de onda maiores. Ou seja, quando se observa o efeito do vapor de etanol no espectro sem o polarizador e portanto as duas componentes TE e TM juntas, não se percebe este tipo de deslocamento para somente os picos de comprimentos de onda acima de 450nm (aproximadamente) como mostra a Figura 31 e Figura 32.

Entretanto ao se observar apenas uma das componentes (TM) o deslocamento “variável” surge bem pronunciado.

Este comportamento é mais evidente nos espectros quando se injetou uma concentração maior, 40 μ l de etanol, como se vê na Figura 43.

Figura 43 - Crescimento de um novo espectro com polarizador após degeneração na amostra C.



Na Figura 43, se vê que já aconteceu o deslocamento do espectro tracejado para o espectro azul, acompanhando um pico que já está se desvanecendo por exemplo em 500nm (espectro azul, 2 min. na legenda) e o surgimento do 2º grupo de picos (ainda espectro azul) ou seja, pico agora em aproximadamente 515nm e finalmente o crescimento deste 2º grupo (espectro vermelho), este espectro permanecerá inalterado e representará o estado de equilíbrio do sensor AAP com esta concentração de etanol. Observa-se mais claramente que novamente não houve uma translação total ou igual para todos comprimentos de onda.

Percebe-se que em comprimentos de onda maiores que 450nm nesta amostra C e para o etanol surge nos intervalos dos picos já deslocados, novos picos como mencionado. Mas como a emissão está polarizada (0º) para a fenda de saída

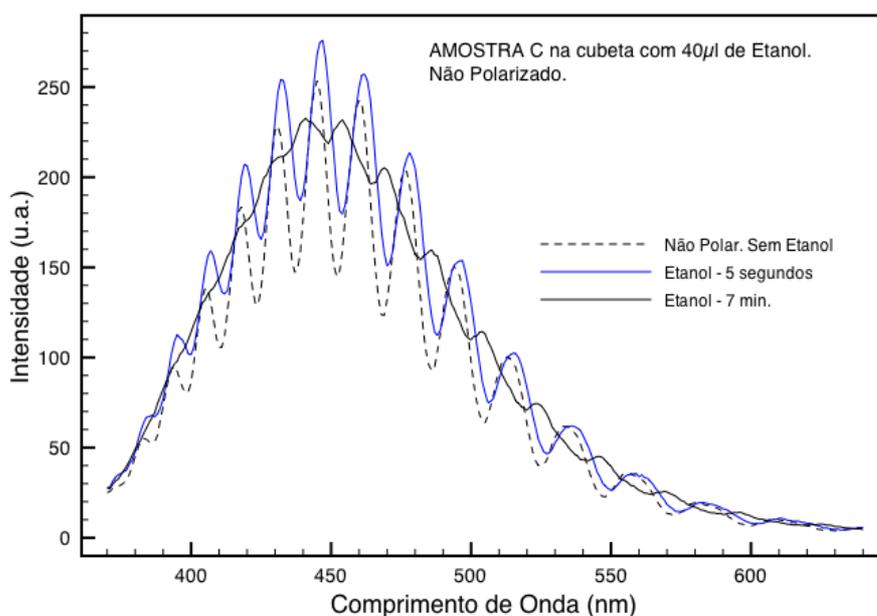
do espectrofluorímetro, estes novos picos podem ser resultado de uma rotação do modo TM para o modo TE tornando os últimos maiores e os primeiros extintos.

Quando não se está usando um polarizador este efeito não é bem percebido e o espectro total parece apenas se “degenerar”, isto é, destruição do padrão de interferência deste sistema Fabry-Perot, mas ainda permanecendo a curva da fotoluminescência da AAP ou seja a “portadora”, como se vê na Figura 44.

Esta é uma explicação, a possibilidade de rotação da polarização dos modos TE e TM como causa da “degeneração” que acontece sempre nas amostras C, D mas é bom ainda lembrar que na amostra E esta “degeneração” também acontece em concentrações acima de 60 μ l e nela não foi observado polarizabilidade.

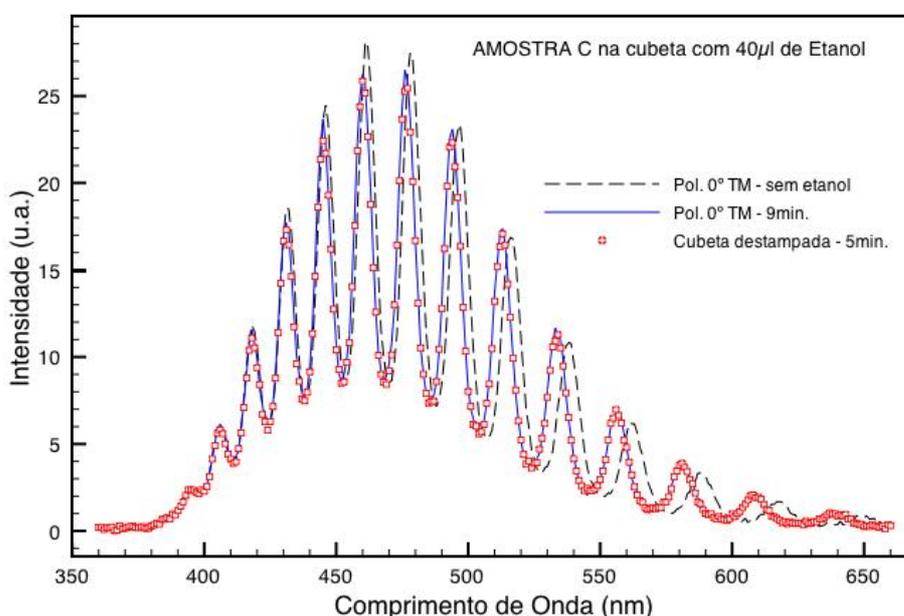
O efeito da “degeneração” sempre acontece nesta temperatura quando se satura o ambiente rapidamente com o vapor de etanol/metanol, ou seja, quando se adiciona de uma vez uma grande quantidade de liquido na cubeta ou célula. Por isso também foram utilizadas com outras temperaturas.

Figura 44 - Degeneração ou grande redução do padrão definido de interferência Fabry-Perot, na amostra C.



É importante mencionar aqui que não há mais necessidade do mesmo valor da concentração de vapor na cubeta, pois o novo espectro se mantém mesmo com esta aberta por 5 minutos como se vê nos espectros da Figura 45, tanto para o etanol como para o metanol; todavia como sempre, o espectro final (equilíbrio) retorna totalmente para a posição inicial em que não havia nenhuma substancia na cubeta, quando abre-se esta e usa-se gás nitrogênio para evaporar todo álcool que estiver no seu interior.

Figura 45 - Permanência da posição do espectro polarizado final da Amostra C por 5 minutos após a abertura da cubeta, ou seja sem a concentração inicial de etanol.



Este comportamento da destruição dos picos ou da oscilação da PL trouxe uma informação adicional sobre o sistema. O que sucede é que quando a amostras C passou por estes testes de detecção de etanol na célula termostática que tem um volume de quase 90 ml e portanto bem maior que da cubeta com 3,5 ml, este efeito não aconteceu.

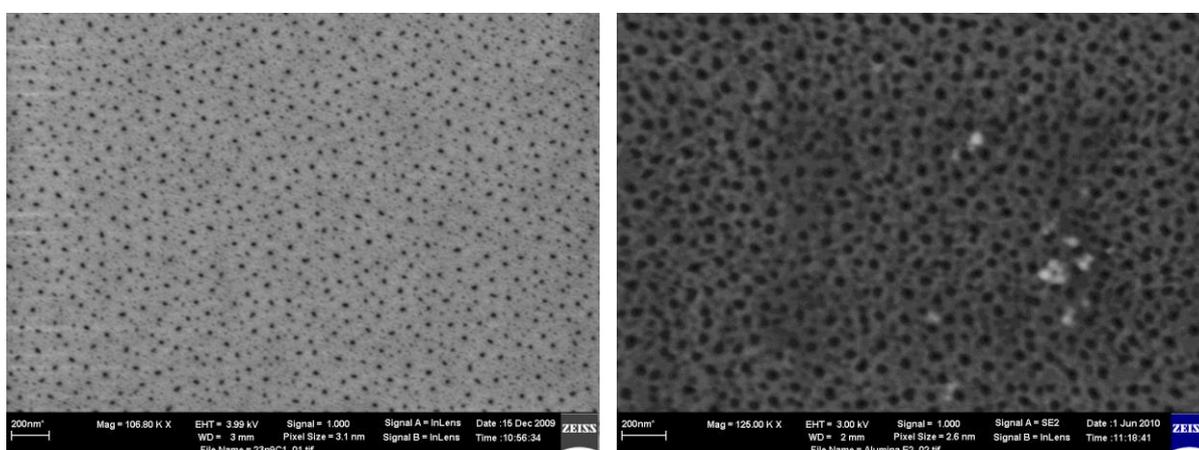
A concentração na cubeta é muito maior que na célula, pois para 2µl de etanol evaporado nestes volumes se tem para cubeta 700 p.p.m. enquanto que na célula é de 20 p.p.m. Foram feitos pelo menos 6 séries de espectros para amostra C (poros não abertos) com 100µl de etanol como na amostra E (poros abertos) e nem uma vez aconteceu tal efeito. Os espectros somente se deslocavam.

Este tipo de comportamento das duas amostras diferentes em abertura de poros (C e E) faz levantar a hipótese de que a quantidade de vapor de etanol que penetra nos poros é o que decide a destruição da oscilação. Na amostra E, 60µl eram suficientes, enquanto que na C somente com 200µl é que começa provocar um efeito semelhante. Mas se a amostra estiver em um pequeno volume do recipiente (cubeta V= 3ml) e assim uma grande concentração pela evaporação de 20µl apenas, já manifesta tal efeito como se vê na Figura 42.

É necessário recordar a imagem da superfície de uma amostra que não tem seus poros abertos pois nela se vê que apenas alguns poros apenas se encontram abertos para entrada do etanol como se vê na Figura 46 enquanto a amostra E tem bem mais abertura na sua superfície para entrada do vapor. Esta pode ser também outra razão da amostra E manifestar maior sensibilidade.

Uma grande indicação ainda de que é nos poros que o etanol mais interage é o fato de que o espectro da amostra C alterado pelo etanol permaneceu em sua posição mesmo após a cubeta ter sido destampada por 5 minutos, tempo suficiente para evaporar totalmente o etanol adsorvido na superfície como se encontra na Figura 45.

Figura 46 – Imagens frontal (superfície) de microscópio eletrônico (FEG) das amostras C sem abertura de poros e da amostra E com seus poros abertos. As 2 imagens se encontram com aproximadamente o mesmo aumento, 105000X (C) e 125000X (E). Observe mesma barra de dimensão em 200nm



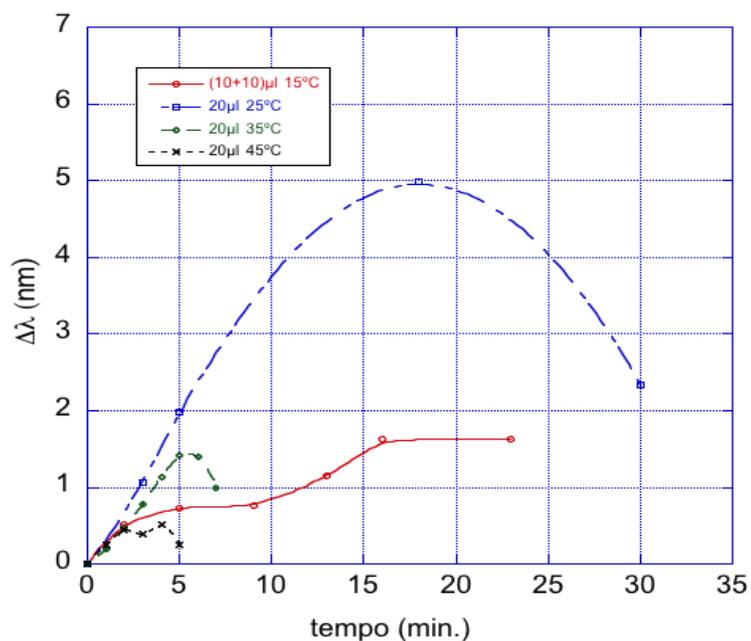
Amostra C (sem abertura de poros)

Amostra E (poros abertos)

3.5 - Retorno da Posição dos Picos e Temperatura

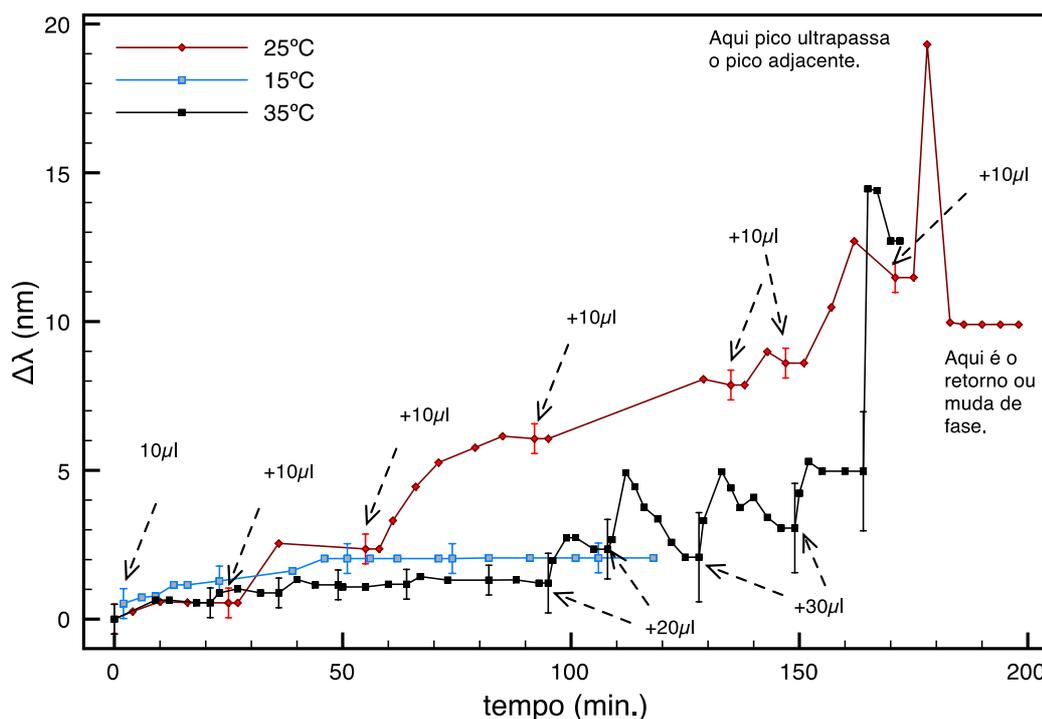
Quando se estudava o deslocamento ($\Delta\lambda$) dos picos da luminescência em relação à concentração de etanol presente na célula percebeu-se que para as pequenas quantidades injetadas de líquido como 10 μ l ou 20 μ l, ocorria um efeito novo, o retorno do pico após atingir o deslocamento máximo alcançado com aquela concentração de etanol. Este efeito pode estar relacionado a adsorção / desorção das moléculas de etanol da superfície da alumina (poros) que por sua vez se relaciona com a pressão do vapor presente. Então se procurou repetir o efeito para outras temperaturas da célula. Acompanhando a posição em comprimento de onda de um determinado pico em relação ao tempo, como se vê na Figura 47, percebe-se em alguns casos um deslocamento até um máximo e retorna até próximo à posição original antes da nova adição de etanol.

Figura 47 - Retorno parcial da posição de um único pico do espectro deslocado horizontalmente em comprimento de onda ($\Delta\lambda$) para uma única concentração de etanol na célula em diferentes temperaturas. (Amostra E)



O retorno à posição original mencionado acima é mais frequente para sucessivas adições de etanol na célula em 25°C e tanto maior quanto mais se aumenta a temperatura da célula, como visto na Figura 48. Este efeito foi mais explorado quando se construiu uma curva de intensidade de certo pico em função da concentração e numa evolução temporal onde se poderiam obter informações sobre a adsorção e desorção do etanol na superfície e poros da AAP.

Figura 48 - Efeito de cada temperatura no deslocamento máximo de um único pico para adição sucessiva de 10µl, de 20µl e até de 30µl representados respectivamente pelo tamanho das barra de erro. (Amostra E)



Uma explicação para estes efeitos que agora estão mais evidentes com o aumento controlado da temperatura da célula é que como a temperatura aumentou a pressão de vapor também, por exemplo, de 7,82 kPa ($T=25^{\circ}\text{C}$) para 13,71 kPa ($T=35^{\circ}\text{C}$), veja Tabela 5.

Isto significa que a célula nesta maior temperatura pode receber mais vapor de etanol (conforme definição de pressão de vapor) mas também há um aumento da energia cinética das moléculas livres o que dificulta a adsorção destas nas superfícies dos poros da alumina, e por esta razão se altera muito pouco o deslocamento espectral na faixa de 20 μ l até 60 μ l como mostra a curva preta na Figura 48.

Além disso, nesta temperatura deve-se considerar mais a evaporação na própria amostra, ou seja, o etanol que se deposita na superfície porosa da amostra também está sujeito a evaporação (desorção do etanol), por isso quase não se altera a curva preta (35°C) além de 30 μ l (3ª barra de erro). Assim, quando tem uma pequena subida (+ $\Delta\lambda$) logo acontece uma pequena descida (- $\Delta\lambda$) devido esta evaporação. Dai então no resto da curva este equilíbrio é quebrado por uma adição dobrada de etanol de 20 μ l (7ª barra dupla de erro) de uma vez (aos 95 minutos desde quando se injetou os primeiro 10 μ l) e mesmo assim há ainda um retorno também.

Mas quando se adiciona novamente +20 μ l (8ª barra), somando na célula um total de 100 μ l (no tempo de 110 minutos), a curva sobe mais acentuada (por 4 minutos) e a descida é total e também acentuada, e assim por diante, ficando bem evidente este processo, ou seja, mais gotas de etanol injetada, maior área de líquido na célula, maior evaporação, e então maior concentração de vapor sobre a alumina. Isto implica mais etanol na superfície dos poros que não consegue ficar preso por muito tempo devido à temperatura no interior da célula e ai esta re-evaporação retira quase todo o etanol da superfície novamente, retornando o espectro para sua posição inicial (agora passados 128 min.). **Este registro de acréscimo e retirada de etanol, sentido pela amostra é que a torna um sensor que opera em duas direções.**

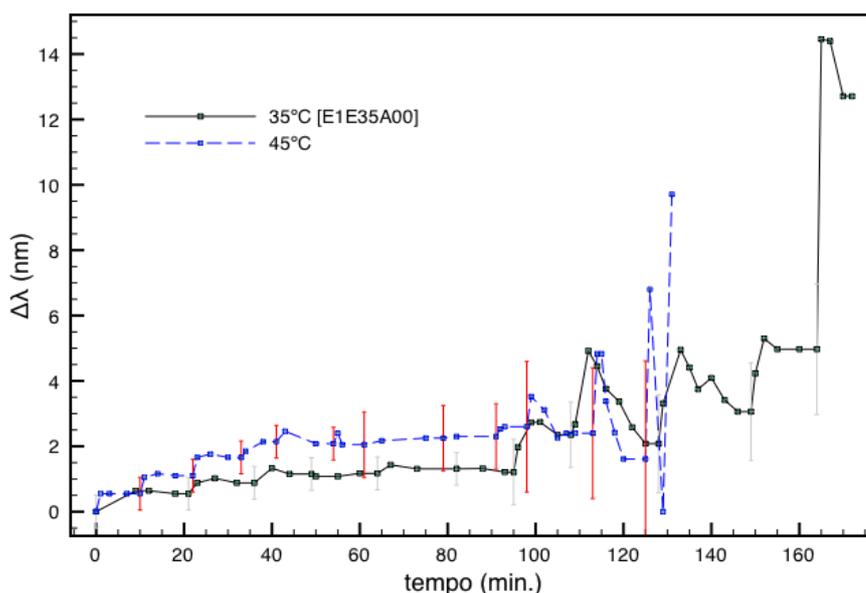
É interessante que este modo de adicionar aos poucos o etanol de 10 μ l em 10 μ l, nesta temperatura de 35°C permite visualizar melhor está hipótese, pois quase nada acontece além dos 30 μ l. Isto é, como se realmente nenhum etanol conseguisse manter-se sobre a célula.

Ainda na curva dos 35°C, quando são adicionados de uma vez 30µl (128 e 150 min.) ou 40µl (165min.), a evaporação é significativa e o deslocamento (+Δλ) é acentuado como se pode verificar no restante da curva e como confirmação da “re-evaporação” a curva retorna rapidamente.

Com uma temperatura maior ainda (T=45°C) a curva do deslocamento (curva azul) na Figura 49, aparece melhor esta competição da taxa de evaporação das gotas depositadas na célula com a de evaporação do etanol adsorvido nos poros.

Vê-se no início da curva que a taxa da evaporação do liquido prevalece logo nas primeiras adições de etanol, pois se percebe um deslocamento (+Δλ) quase abrupto imediatamente à adição de 10µl, +10µl e +10µl de etanol. Pode-se dizer que nestas concentrações e para esta temperatura há uma resposta do sensor (Δλ/Δt) maior que nas concentrações pela adições posteriores de 40µl até 140µl.

Figura 49 - Efeito das temperaturas de 35°C e 45°C no deslocamento máximo de um único pico para adição sucessiva de 10µl, de 20µl e até de 30µl representados respectivamente pelo tamanho das barra de erro. Amostra E.



Neste intervalo de adições de 10µl (0 min.) – 40µl (35 min.) de etanol, e mesmo em altas temperaturas (acima de 25°C) pode-se sugerir que as moléculas do gás se fixam bem mais nos poros, e em 45°C mais que em 35°C. Não há inclinação negativa na curva azul (desorção) após cada subida ou seja, algum tipo de retorno dos espectros com o tempo pois como se vê até a adição de 40µl (35 min.), pelo contrario há terraços bem definidos. Assim as primeiras moléculas ou camadas de moléculas se prendem mais e mais rapidamente à superfície porosa nesta temperatura. Mas acima de 50µl (55 min.), não há praticamente mais deslocamento embora se adicione porções de 20µl em 20µl até um total de 120µl (90 min.). Na mesma região para a curva dos 35°C, é onde não existe praticamente sensibilidade ao gás, e onde provavelmente a re-evaporação do etanol da superfície da alumina compete em igualdade com a pressão do vapor na célula até se atingir nova condição. É onde a adsorção e a desorção se igualam.

As curvas da Figura 48 propiciaram estas análises que acrescenta mais luz no uso da alumina como sensor de vapor de etanol e que chama atenção novamente para a temperatura de 25°C. A curva vermelha na figura citada (25°C), é a mais importante neste propósito de uso para sensor, por apresentar muito mais alteração nos comprimentos de onda do espectro emitido com a concentração de vapor e isso em uma temperatura ambiente, a qual torna prático o uso de sensores baseados nestas amostras.

E por último, na temperatura de (25°C) a curva vermelha da Figura 48 ainda pode-se fazer uma consideração sobre a evaporação na célula. Como já mencionado na seção “2.4.1 - A adsorção da célula” , foi medido o tempo para evaporação total de inicialmente 10µl sempre na temperatura de 25°C e obteve-se aproximadamente 10 minutos, depois foram adicionados os outros 10µl e mesmo 3 horas depois havia ainda metade desta quantidade o que mostra que, se não houver vazamentos é necessário um tempo bem longo, isto é, além da curva construída para se atingir a pressão de vapor nesta temperatura. Todavia se vê na curva (25°C) sempre boa resposta da alumina para todos 10µl adicionados. Passado estes 10 minutos exatamente (que é o tempo medido para evaporação total dos 10µl), a curva satura ou seja, para de subir e assim permanece até nova adição, pois como se mediu separadamente nesta mesma temperatura não há mais etanol a ser evaporado apos este tempo.

Portanto nesta região, qualitativamente, o sensor está respondendo bem ao vapor de etanol crescente na célula e em tempo real o que se revela também ser bem importante para um sensor.

Quanto a re-evaporação ou desorção nesta temperatura de 25°C e concentração de 10µl observa-se que, no trecho da curva (0-10 min.) ela não desce no eixo $\Delta\lambda$, ou seja, não há nenhum retorno da posição do pico, o que pode significar o filme de etanol adsorvido na superfície e ou nos poros não se reduz, ou seja, durante este tempo a quantidade de vapor na célula após os 10 minutos se mantém inalterada. Este comportamento também se apresentou na Figura 47 (curva vermelha).

Além dos 30µl, tem-se uma acentuada resposta à presença de vapor de etanol injetados em comparação com as demais curvas para maiores temperaturas analisadas mas não é uma resposta linear à injeção de etanol, pois como já mencionado, a quantidade de vapor e líquido existente na célula não guardam uma relação direta uma vez que o tamanho total da área das gotas do etanol injetado não é proporcional ao volume do etanol total que é acumulado na base da célula, pois pode-se ter uma só grande gota ou várias pequenas gotas espalhadas. Deve-se lembrar que a taxa de evaporação de um líquido depende da sua área em contato com o ambiente.

Esta relação não foi procurada por que o etanol injetado pela micro-seringa cai na célula como várias gotas e em posições e tamanhos bem aleatórios na base de vidro e sempre que é injetado, por exemplo 10µl, há um aumento de vapor na célula e esta alteração é detectada como sendo apenas proporcional, como se vê bem nas Figura 48 e Figura 49. Além disso a desorção do etanol na alumina também é detectado no retorno registrado do espectro.

Esta é a curva (vermelha, 25°C) mais promissora para se trabalhar nesta amostra E como um dispositivo tipo sensor. Deve-se portanto tentar quantificar estes aumentos e redução de vapor de etanol (concentração e/ou pressão) através de um sensor já calibrado e com sensibilidade para medir até as flutuações na pressão de vapor por exemplo. E ai então construir uma correta calibração de um sensor para esta amostra. Ou seja uma escala de valores para os espectros da AAP.

CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO

Pode-se inicialmente para efeito de análise, dividir o espectro geral da luminescência da AAP em 2 partes. Uma razão é que o espectro total não tem o mesmo comportamento na presença do vapor de etanol / metanol em certos momentos, como por exemplo no caso da subida (aumento da intensidade) da luminescência mais acentuada na metade mais energética do espectro ou nomeando, lado 1 (de 390 nm até aproximadamente 500 nm).

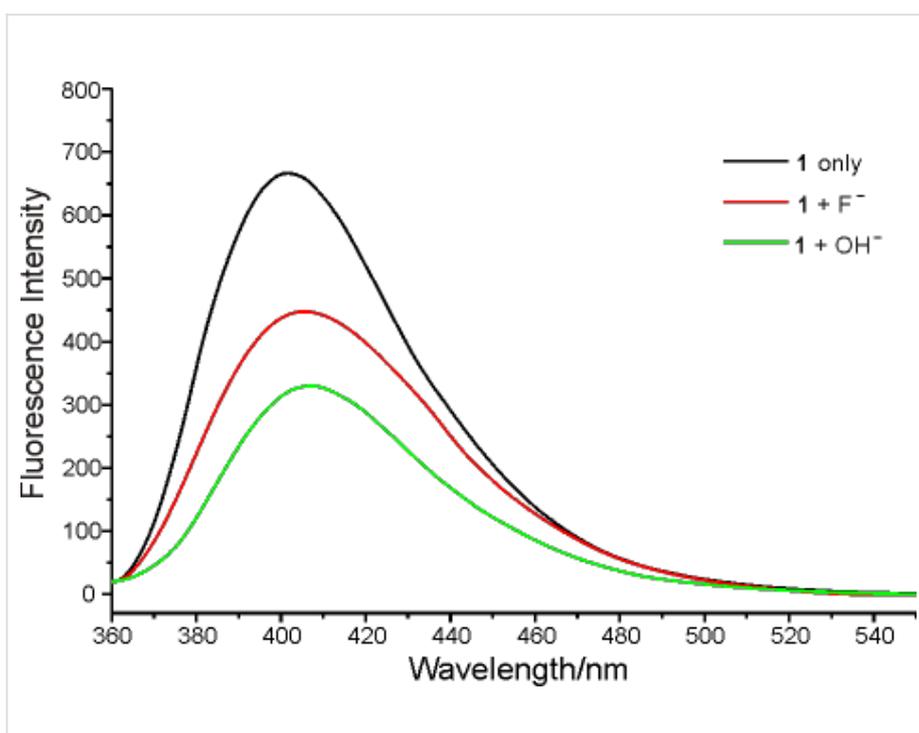
A subida dos picos do lado 1 dos espectros, quando sob vapor de etanol ou metanol, pode ser relacionado à intensificação resultante da interação da radiação emitida do grupo OH do etanol ou metanol com a emitida pela própria alumina, da mesma forma como mostrou Trivinho-Strixino ao adicionar à AAP um polímero luminescente, polifluoreno copolímero (PFO) ADS108GE da American Dye Source, Inc.

Cabe aqui lembrar também que, o lado 1 de uma PL deste material é característico do grupo OH^- em um filme de alumina anódica porosa crescido em solução de H_3SO_4 com centro F de luminescência na banda β como mostrou Stojadinovic²² em 2009. Os autores afirmam que esta banda é atribuída à recombinação radiativa dos portadores nos grupos de hidroxila isolados na superfície da parede dos poros da alumina.

Embora Gao (veja Tabela 1) afirme que a origem da luminescência para solução de ácido oxálico seja outra, isto é, impurezas de oxálico, os grupos hidroxila OH^- do etanol ou metanol quando adsorvidos e excitados nas paredes dos poros podem estar simulando o mesmo que acontece na AAP formada em ácido sulfâmico que Stojadinovic apresentou e ainda que, é nas paredes dos poros que as moléculas do álcool ganham orientação e suas emissões saem polarizadas num sistema quando observado sua emissão lateral. Pode-se aqui mencionar um exemplo da alteração geral da PL de uma substância receptora que funciona como sensor químico pela adição de ânions específicos apresentado recentemente por Zhipei Yang²³, ou seja uma PL na região visível alterada por ânion de flúor e também pelo grupo OH^- .

A adição de ânions como no caso de interesse, os do grupo OH^- é feita via adição na solução com Hidróxido de Tetra butila amônio. A alteração na PL é bem apreciável na intensidade e até um pouco no deslocamento do máximo como se vê na Figura 50.

Figura 50 – Mudanças na Fluorescência do receptor químico (1) (3-amino-5-(4,5,6,7-tetrahydro-1H-indol-2-yl)isoxazole-4-carboxamide) com a adição dos íons de F^- e OH^- .

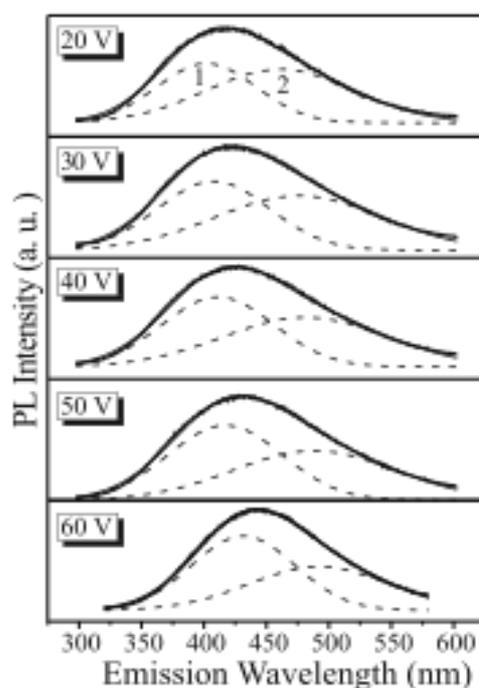


Fonte: Yang²³

Observando a literatura pode-se levantar uma questão da origem da alteração da luminescência dos filmes de AAP em vapor de etanol e metanol: Será que as grandes alterações da PL deste sistema não ocorrem essencialmente pelas ligações dos grupos OH^- do etanol ou metanol com as impurezas oxálicas que produzem a luminescência quando excitadas por radiação UV e que diferentemente do que se pensava originalmente neste trabalho com a AAP, não tem tanto haver com a mudança no índice de refração do filme ou da superfície deste?

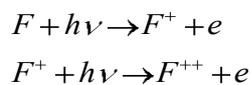
Outro motivo da alteração da luminescência quanto a subida e descida dos picos é a própria PL, que segundo Huang¹⁴ tem na verdade duas origens, uma do lado de menor comprimento de onda (1) e outra nos maiores (2) como se vê na Figura 51.

Figura 51 – Espectro de membranas de AAP dividida em 2 sub-bandas para verificação da existência de 2 mecanismos de origem da PL. O potencial em cada espectro refere-se ao potencial aplicado na anodização, Huang. Para efeito de comparação no caso das amostras C, D e E era de 40V.



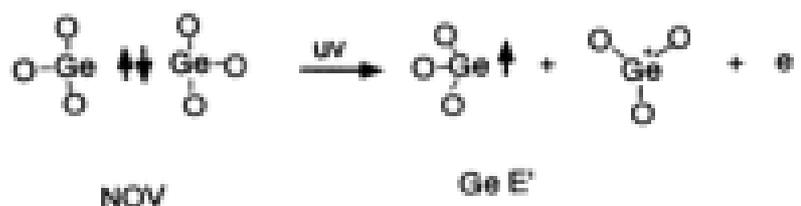
Fonte: Huang¹⁴.

A banda (2) é causada pelos centros F (dois elétrons) que vão se transformando em centros F⁺ pela ação da radiação UV que é quem causa a banda (1) mas também simultaneamente estes se transformam em centros F⁺⁺ ainda devido a radiação UV e assim a concentração de F⁺ permanece praticamente inalterada. Huang mediu a intensidade destas bandas com o tempo e verificou uma razoável descida da banda (2) e uma leve subida da (1), em torno de 20 minutos, que por sinal é também a nossa escala de tempo mais geral para se atingir o estado de equilíbrio, AAP - etanol. Pode esta conversão ser representada como



Percebe-se então que somente a excitação da radiação UV em um certo tempo já é suficiente para uma alteração assimétrica na PL, mas nunca suspeitou-se Um exemplo deste efeito devido a incidência de radiação UV é o artigo de Hosono²⁴ sobre a natureza e origem da banda de 5,0 eV para os vidros SiO₂:GeO₂ (sílica-germanina), onde uma vacância de oxigênio (NOV - Neutral Oxygen Vacancy) é convertido em um centro de defeito (Ge E') conforme representação na Figura 52. Um centro Ge E' é um tipo de defeito paramagnético.

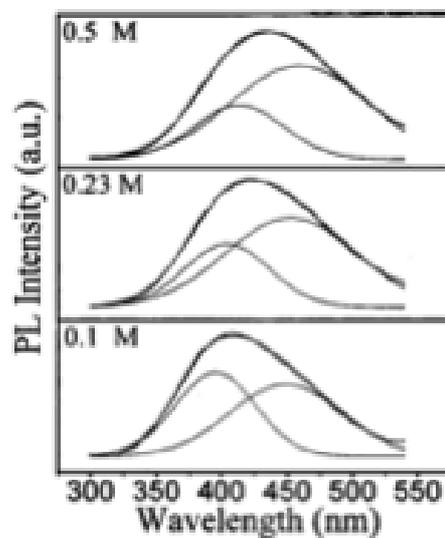
Figura 52. Modelo de formação para o centro Ge E' do vazio de oxigênio neutro (Neutral Oxygen Vacancy).



Fonte: Hosono²⁴

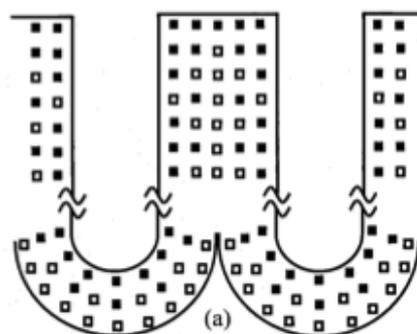
O artigo de Huang²⁵ apresenta dois tipos de centros F's como principais responsáveis pela luminescência, e define que os F⁺ produzem a banda 1 (mais energia / menor comprimento de onda), os F produzem a banda 2 (maior comprimento de onda) como se vê na Figura 53, e além disso o autor os localiza na alumina total, isto é, paredes dos poros e camada barreira.

Figura 53. As duas bandas que compõe a PL da AAP e o teste com a concentração de ácido oxálico para verificar se têm origem em mecanismos diferentes.



Fonte: Huang G.S.²⁵

Figura 54. Este é um modelo que Huang apresenta para distribuição dos centros F's na membrana de alumina. Os quadrados pretos são centros F e os abertos, centros F⁺, estes vão aumentando em número a medida que se penetra mais nas paredes dos poros.



Fonte: Huang G.S.²⁵

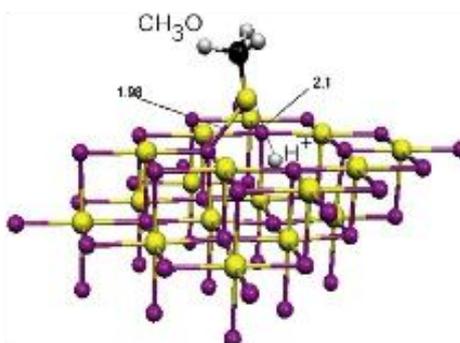
Uma explicação mais consistente para o “movimento” do espectro da AAP quando sujeito ao vapor de etanol pode ser devido à mudança da posição das fontes dominante de luminescência que se encontram nos poros e na camada barreira. Conforme a Figura 54 os quadrados cheios que representam os centros F, que dominam fortemente as superfícies dos poros e camada barreira da alumina são reduzidos pela adsorção do etanol através do seu grupo OH^- .

A posição media da origem da luminescência começa então a se deslocar dos poros para a camada barreira que se encontra no fundo do filme e isso provoca um novo ângulo de “entrada” dentro do sistema Fabry-Perot que este filme de poros forma e ai então o sistema vai assumindo novas posições para os picos de interferência (em comprimentos de onda). Por isso os picos se deslocam como um todo.

À medida que o vapor penetra no filme e “apaga” os centros responsáveis pelo espectro original outros centros (uns do interior dos poros e da camada barreira) passam a ser relevantes, mas ao final por serem em menor número se tem um espectro menos intenso para concentrações mais expressivas como acima de 60 μ l (célula) ou 20 μ l (cubeta) que se viu na Figura 39.

A Figura 55 é uma ilustração geral da interação de um centro F na superfície de um óxido com uma molécula de metanol, causando a dissociação desta. Pode-se ter uma ideia do mecanismo que acontece também no caso do óxido de alumínio com seus centros de cor, ou centros F's.

Figura 55 – Exemplo de uma adsorção de metanol em um óxido de magnésio MgO (100) através de um centro F aprisionando o H^+ e assim dissociando o metanol.



Fonte: U. Heiz ²⁶

Sobre a quase falta de polarizabilidade no espectro polarizado da amostra E, existe uma possível explicação ao se observar que Huang relaciona a intensidade da fotoluminescência com a concentração molar do eletrólito (ácido oxálico) em que foi feita a amostra²⁵.

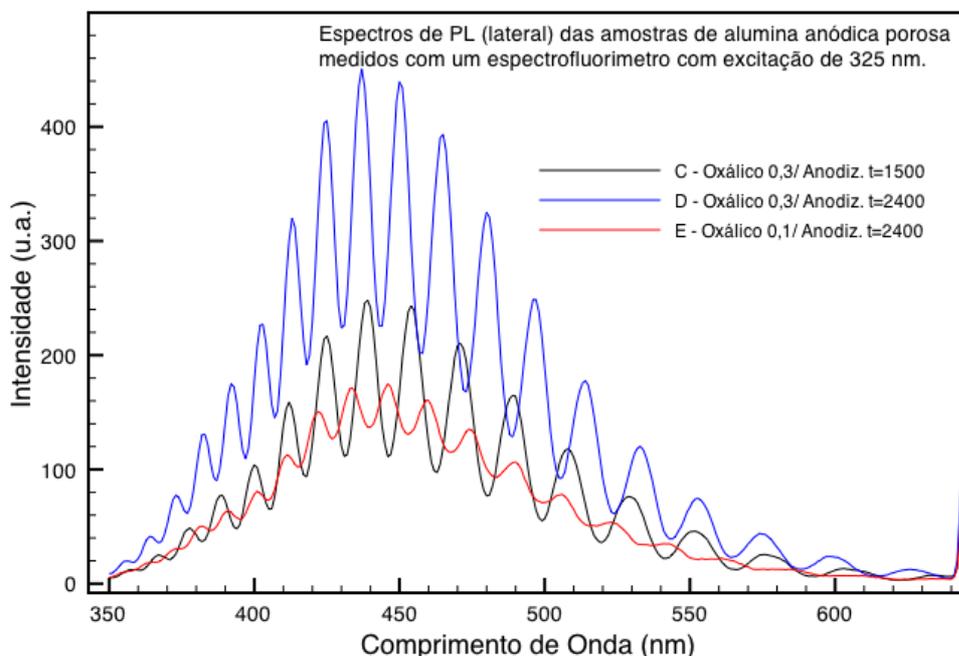
Para Huang a relação entre estas quantidades acontece no seguinte processo:

- 1) Uma maior concentração molar de ácido oxálico conduz a uma maior corrente elétrica na anodização;
- 2) O aumento da corrente aumenta o consumo de OH^- ;
- 3) O consumo aumentado de OH^- baixa a concentração deste na solução;
- 4) A redução de OH^- na solução implica em mais vazios de oxigênio na alumina que vai se formando;
- 5) Mais vacâncias de oxigênio implica em mais centros F e F^+ responsáveis pela intensidade da PL.

Também faz sentido pensar que pela ordenação paralela destes centros nas superfícies das paredes dos poros ordenados, se direciona melhor a luminescência dentro do filme, ou seja, os centros juntos irradiam mais polarizados.

A amostra E que, mesmo quando não havia passado pelo processo de “abertura dos poros” manifestava bem pouca polarizabilidade, foi crescida com uma concentração molar de somente 1/3 da concentração das outras amostras (C e D), conforme se vê na Tabela 2 e esta é a única diferença na sua construção em comparação com a amostra D com mesmo tempo de anodização e que apresenta bem distintos seus espectros polarizados. Além disso quando se compara os espectros destas 3 amostras sem a presença dos álcoois e sem polarizador (veja Figura 56) encontra-se que a menor intensidade para PL é da amostra E como Huang²⁵ afirmou.

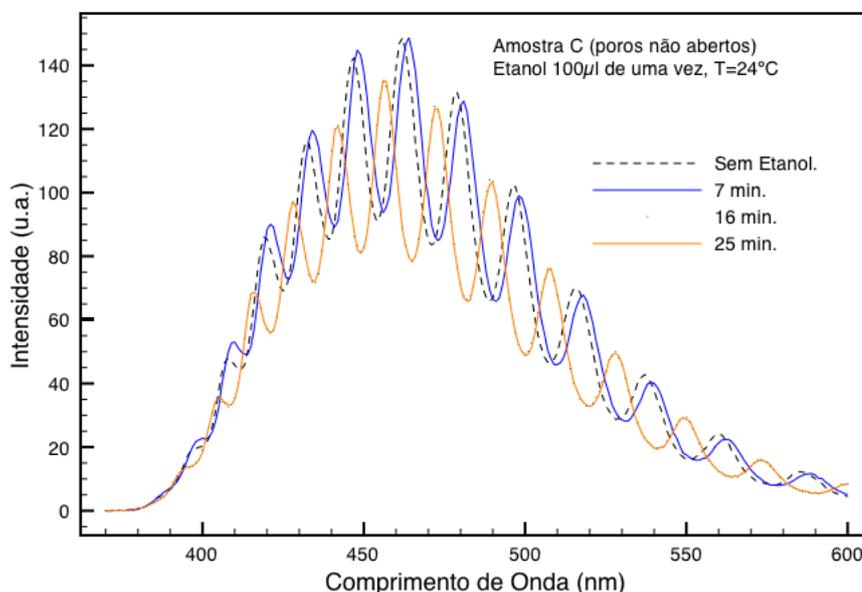
Figura 56 – Comparação das intensidades de PL das 3 amostras mais estudadas de alumina anódica porosa (C, D e E), fabricadas com concentração de ácido oxálico de 0,1M e 0,3M.



Por esta razão, é possível que uma amostra fabricada com uma concentração baixa como a amostra E apresente mais facilidade de alterar sua luminescência por possuir menos centros F e F^+ . Ou seja, tem mais sensibilidade como sensor.

A comparação de duas amostras fabricadas com concentrações diferentes de ácido oxálico também apontam para esta hipótese como se pode ver nas Figura 57 e Figura 39. Ambos espectros foram obtidos na mesma célula e mesma quantidade de etanol injetado, isto é, 100 μ l. Percebe-se uma resposta bem maior da amostra E, na qual não apenas há um maior deslocamento como também mostra o efeito comentado da “destruição dos picos”.

Figura 57 – Deslocamento final alcançado pela amostra C (0,5M de ácido oxálico) produzido pela injeção de 100µl de etanol na célula em 24°C.



Na Tabela 4 se vê quão mais rápido é o deslocamento do pico (de maior intensidade) da amostra E, isto é, para um mesmo intervalo de tempo, o quanto um pico se afasta de sua posição original. Ainda nesta tabela se vê a posição em comprimentos de onda do pico máximo, ou o máximo da PL para as duas amostras. Esta posição relativa confere com o gráfico de Huang²⁵ na Figura 53 onde se compara espectros de 3 amostras, tipo membrana (filme de alumina anódica porosa somente, sem alumínio em uma das faces) fabricadas em concentrações diferente.

Tabela 4 – Posição, Deslocamento e Intensidade dos picos máximos para 2 amostras fabricadas com concentrações molares de ácido oxálico diferentes. Espectros obtidos sob mesma concentração de etanol.

Amostra	Molaridade de ácido oxálico. (M)	Posição do Pico Máximo. (nm)	Deslocamento obtido para t= 5 minutos. Δx (nm)	Intensidade. (u.a)
E	0,1	444,0	7,80	500
C	0,3	461,0	2,08	140

A diferença de intensidade é bem grande e não se pode usar como teste para o que também Huang²⁵ afirma e já foi colocado, em que maior concentração significa mais intensidade. Também se verificou que um ajuste mais fino na posição da amostra C no porta-amostra aumenta bem a intensidade da PL. Infelizmente não foi possível fazer uma comparação cuidadosa destas intensidades porque no espectrofluorímetro e na própria célula não se tem muito controle sobre sua óptica, como por exemplo a mudança de intensidade devido a uma pequena variação do ângulo da superfície da amostra em relação à fenda de entrada do fluorímetro.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Deste trabalho percebe-se que a direção lateral em que foi coletada a luminescência da alumina anódica porosa (AAP) foi o fator determinante para os resultados encontrados. Mesmo sem uso para detecção de substâncias ela apresenta um espectro com picos de lasers, ou seja, largura de banda de 2 nm quando as amostras são excitadas por laser UV, como se vê nas Figura 25 e Figura 37. Este é um resultado interessante já que não foi necessário confinar o filme de alumina com refletores distribuídos de Bragg (DBR) e ter assim uma cavidade ressonante como quando se necessita um estreitamento da emissão de um dispositivo óptico no caso de um RCLED (diodo emissor de luz em cavidade ressonante)²⁷, ou mesmo um dispositivo laser²⁸. Esta resolução alcançada lateralmente está bem além da que obteve o primeiro trabalho sobre a oscilação da luminescência da AAP e que também fora excitada por laser UV².

A sensibilidade deste sistema AAP ao etanol comparada à de outros sensores com nanoporos como de silício poroso usando a fotoluminescência é muito maior, pois enquanto se necessita neste material de uma concentração de 7500 p.p.m. de etanol⁴, o sistema aqui usado altera igualmente o espectro de PL com apenas 5 µl de etanol ou seja, 60 p.p.m. e mais resolução por se conseguir picos bem estreitos e definidos, principalmente se quiser utilizar um laser (UV) como fonte de excitação (~2nm) no lugar do espectrofluorímetro.

Outro bom resultado que chama realmente atenção encontra-se na quase linearidade da resposta do deslocamento do espectro ($\Delta\lambda$) que se vê na Figura 40 numa faixa de 5 injeções sucessivas de etanol. Este tipo de curva de detecção pode vir a ser calibrada e a AAP servir de sensor para o estudo de evaporação de uma única gota de etanol com pouca interferência na pressão do próprio ambiente da evaporação por utilizar apenas a propriedade óptica do sensor.

A sensibilidade pode ser devido também justamente a esta coleta da emissão lateral da PL, visto que a radiação interage nesta direção com um número bem maior de poros cheios de vapor de etanol / metanol uma vez que ela se propaga por reflexões internas até a saída da alumina, neste sentido, os poros que contribuem para detecção nem precisam estar sendo iluminados pela excitação UV.

Embora a análise tenha sido quase totalmente qualitativa foi possível se construir uma hipótese do mecanismo que conduz à resposta da alumina anódica porosa diante do vapor de etanol / metanol, ou seja, a diminuição da densidade dos centros de luminescência nos poros e na camada barreira da amostra pela adsorção das moléculas de álcool. Pode-se colocar esta hipótese ainda da seguinte maneira: Toda alteração óptica no sistema origina-se com o deslocamento da posição média das fontes de luminescências com respeito a superfície da alumina. Esta aproximação das fontes para a base do filme (camada barreira) modifica o ângulo de incidência interno e como se viu no tópico sobre “Deslocamento Vertical” e na Figura 41, a variação deste ângulo de incidência modifica o valor da refletividade da interface (superfície dos poros – ar), para os modos TE e TM e além disso para cada valor de comprimento de onda (λ). A mudança da refletividade deste “espelho” tem forte modificação na forma dos picos do sistema tipo Fabry-Perot (coeficiente de *finesse*) que compõe o filme de alumina, modificando a resolução e intensidade dos picos como se viu na “degeneração” do amostra E sob 100 μ l de etanol / metanol.

Esta hipótese também justifica: Mais sensibilidade para amostra crescida em menor concentração de eletrólito por possuir menor número de centros F's ou de luminescência, conforme Tabela 4. Mais polarizabilidade para as amostras construídas em maior concentração de eletrólito conforme Tabela 2 , Figura 34 e Figura 35. Grande alteração nas posições dos picos do sistema Fabry-Perot para uma substância com índice de refração tão próxima do ar (vapor de etanol $n=1,000878$) pela redistribuição dos centros F's, isto é, virtualmente nenhuma alteração no índice efetivo da alumina com o ar e com o (ar + vapor de etanol).

É importante lembrar que em uma cavidade ressonante planar, a posição do pico de emissão é uma função do ângulo polar²¹ que é o mesmo ângulo interno citado. Este seria portanto o responsável pelo o deslocamento em

comprimento de onda ($\Delta\lambda$) que os picos dos espectros experimentaram, pois a luminescência lateral da AAP tem emissão de cavidade ressonante.

Este sistema é bastante simples para a sensibilidade que apresenta ao vapor de etanol, percebendo flutuações na concentração deste até quando próximo da pressão de vapor e opera melhor na temperatura ambiente (24°C). Necessita de uma fonte de excitação de UV que pode ser um LED comercial e um espectrômetro portátil. É necessário que se faça calibração junto a um sensível medidor de pressão ou um detector de etanol para esta faixa de concentração, isto é, desde zero até a pressão de vapor.

REFERENCIAL

1. Sulka, G. D. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. 1–116 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008).
2. Huang, K. *et al.* Photoluminescence oscillations in porous alumina films. *Appl Phys. Lett.* **89**, (2006).
3. Chan, S., Fauchet, P., Li, Y. & Rothberg, L. Porous Silicon Microcavities for Biosensing Applications - Chan - 2000 - *physica status solidi (a)* - Wiley Online Library. *Physica status solidi (a)* 182, 541 (2000).
4. Baratto, C. *et al.* Multiparametric Porous Silicon Sensors. *Sensors*, **2** 121–126, (2002).
5. Kim, H. J., Kim, Y.Y., Lee, K. W. & Park, S. H. A distributed Bragg reflector porous silicon layer for optical interferometric sensing of organic vapor. *Sensor Actuat B-Chem* **155**, 673–678 (2011).
6. Masuda, H. *et al.* Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Appl Phys Lett* **71**, 2770–2772 (1997).
7. Atkins, P. W. & Jones, L. *Princípios de química*. **Único**, (Bookman, 2007).
8. Diggle, J. W. Anodic Oxide Films on Aluminum. *Chem. Rev.* 69(3), pp. 365-405, (1969).
9. Pontes de Oliveira, C. Eletrodeposição de Nanoestruturas de Cobalto em Alumina Anódica Porosa e sua Caracterização Magnética. (2011). Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Química.
10. Du, Y. *et al.* Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays. *Appl Phys Lett* **74**, 2951 (1999).
11. Arai, T. & Adachi, S. Photoluminescence Properties of SnO₂ · H₂O Phosphor. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **1**, R15–R21 (2012).
12. Evans, B. & Stapelbroek, M. Optical properties of the F⁺ center in crystalline Al₂O₃. *Phys. Rev. B* **18**, 7089–7098 (1978).
13. Gao, T. and Meng, G. Blue luminescence in porous anodic alumina films: the role of the oxalic impurities. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, 2071-2079 (2003).
14. Huang, G. *et al.* Dependence of blue-emitting property on nanopore

- geometrical structure in Al-based porous anodic alumina membranes. *Appl Phys a-Mater* **81**, 1345–1349 (2005).
15. Chen, J., Huang, C., Chao, C. & Chen, T. The investigation of photoluminescence centers in porous alumina membranes. *Appl Phys a-Mater* **84**, 297–300 (2006).
 16. Han, Y. *et al.* Quantitative investigation in the influence of oxalic impurities on photoluminescence properties of porous AAOs. *Mater Chem Phys* **129**, 1247–1251 (2011).
 17. Gopal Khan, G. & Mandal, K. Structure dependent photoluminescence of nanoporous amorphous anodic aluminium oxide membranes: role of F⁺ center defects. *J. Lumin.* (2012).
 18. Ramos, A. K. Produção de Moldes Nanoporosos de Alumina. Universidade Federal de Santa Catarina. Curso de Engenharia de Materiais (2010).
 19. Trivinho-Strixino, F., Guerreiro, H. A., Gomes, C. S., Pereira, E. C. & Guimarães, F. E. G. Active waveguide effects from porous anodic alumina: An optical sensor proposition. *Appl Phys Lett* **97**, 011902 (2010).
 20. Yamaguchi, A., Hotta, K. & Teramae, N. Optical Waveguide Sensor Based on a Porous Anodic Alumina/Aluminum Multilayer Film. *Anal Chem* **81**, 105–111 (2009).
 21. Schubert, E. F. *Light-Emitting Diodes*. (Cambridge University Press, 2006).
 22. Stojadinovic, S. *et al.* The effect of annealing on the photoluminescent and optical properties of porous anodic alumina films formed in sulfamic acid. *Appl Surf Sci* **256**, 763–767 (2009).
 23. Yang, Z. *et al.* A new fluorescent chemosensor for fluoride anion based on a pyrrole-isoxazole derivative. *Beilstein J Org Chem* **7**, 46–52 (2011).
 24. Hosono, H. *et al.* Nature and origin of the 5-eV band in SiO₂:GeO₂ glasses. *Phys. Rev. B* **46**, 11445–11451 (1992).
 25. Huang, G., Wu, X., Mei, Y., Shao, X. & Siu, G. Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array. *J Appl Phys* **93**, 582–585 (2003).
 26. Heiz, U. & Bullock, E. Fundamental aspects of catalysis on supported metal clusters. *J. Mater. Chem.* **14**, 564–577 (2004).
 27. Schubert, E. F., Wang, Y. H., Cho, A. Y., Tu, L. W. & Zydzik, G. J. Resonant

- cavity light-emitting diode. *Appl Phys Lett* **60**, 921–923 (1992).
28. Yamashita, K., Yanagi, H. & Oe, K. Array of a dye-doped polymer-based microlaser with multiwavelength emission. *Opt. Lett.* **36**, 1875 (2011).
 29. Fowles, G. R. *Introduction to Modern Optics*. (Dover Publications, 1989).
 30. Filippas, T. Precision measurements of gas refractivity by means of a Fabry–Perot interferometer illustrated by the monitoring of radiator refractivity in the DELPHI RICH detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **196**, 340–348 (2002).
 31. Georgieva, W. S. H. E. Fabry-Perot Sensors for Precision Trace Gas Measurement. *Optical Remote Sensing of the Environment (2010)*, paper PDOTuA1 (2010).

APÊNDICES

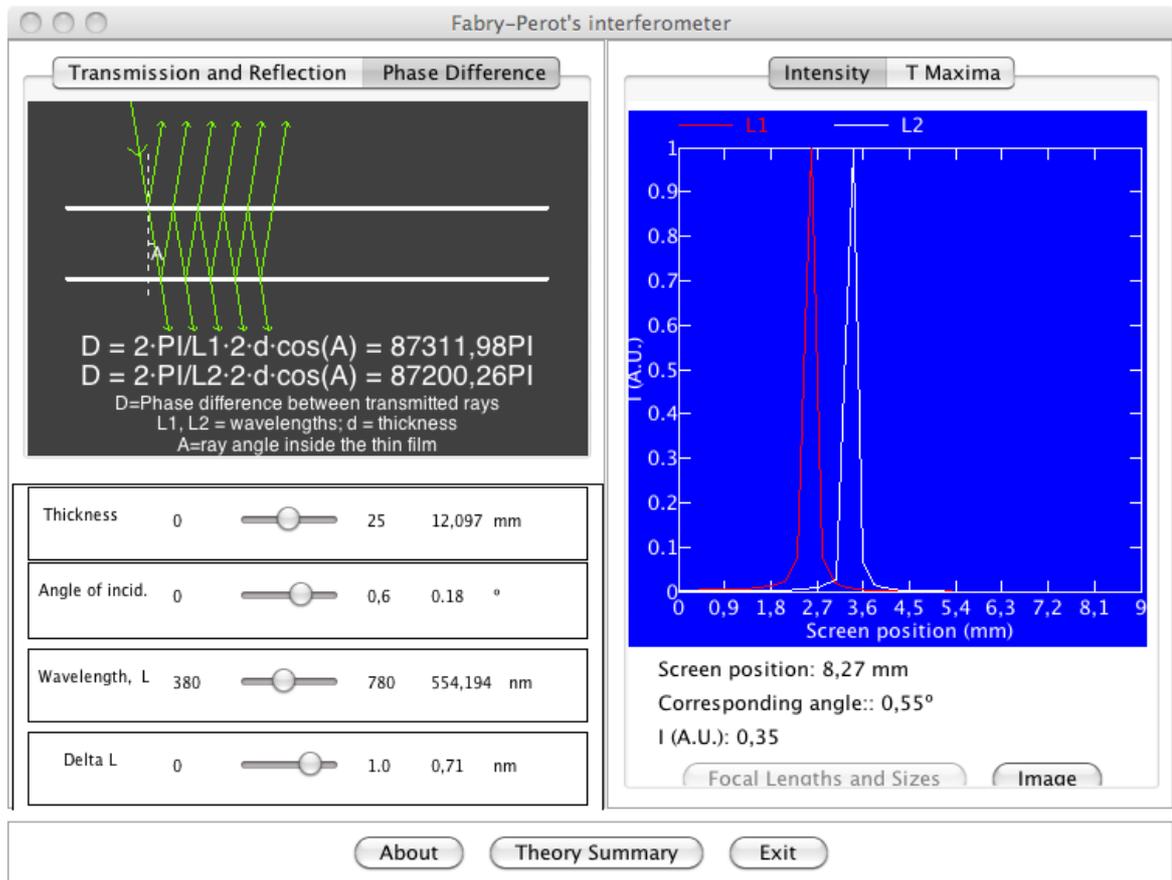
1 - Interferência tipo Fabry-Perot

A interferência com múltiplos feixes já é bastante conhecida e explorada através de dispositivos como o interferômetro Fabry-Perot e o etalon (interferômetro Fabry-Perot com distância fixa entre os espelhos), ambos constituem basicamente de duas superfícies planas paralelas e refletoras, mas o suficiente que possibilite o feixe de luz entrar entre elas e sair, assim as múltiplas reflexões internas podem ser parcialmente transmitidas construindo mesmo que partindo de uma fonte pontual e monocromática, um padrão de interferência de grande intensidade e definição, para cada ângulo de incidência, índice de refração do meio e distância entre as superfícies. ²⁹

$$2N\pi = \frac{4\pi}{\lambda_0} n d \cos \theta + \delta_r$$

É precisamente por este motivo que se o dispositivo é iluminado por um corpo extenso (feixes vindo de muitos ângulos) se produzirão anéis circulares e concêntricos no plano da interferência. Com a adição de uma fonte também extensa mas de comprimento de onda apenas próximo do anterior, surgirá um novo grupo de anéis também concêntricos ligeiramente maiores ou menores que o primeiro guardando uma relação bem definida entre esta diferença de diâmetro e a de comprimentos de onda das duas fontes. Isto é o que torna o interferômetro Fabry-Perot (distância entre as superfícies variável) também um espectrômetro.

Figura 58 - Simulação de um interferômetro Fabry-Perot. A letra “L” representa o comprimento de onda em nanômetros. Aqui mostra a definição e o grau de resolução para dois comprimentos de onda presentes na mesma fonte pontual. www.ub.edu/javaoptics/docs.../Doc_FabryEn.html.



É importante relatar que o eixo horizontal na representa a posição de um pequeno trecho dos anéis circulares em relação ao centro da imagem de interferência e não se trata aqui de uma escala de comprimento de onda como poderia aparecer caso fosse um arranjo com um espectrômetro acoplado a este interferômetro. Se feito esta modificação o gráfico do simulador (eixo horizontal em nanômetros) terá o aspecto aproximado dos espectros com que se trabalhará aqui, pois de dentro do filme de alumina anódica porosa surgirão da PL um contínuo de comprimentos de onda no visível e somente sairão os que satisfizerem as condições de interferência do sistema óptico.

Um interferômetro Fabry-Perot ou um etalon (distancia entre as superfícies constante) pode ser usado diretamente como sensor, variando-se o índice de refração do meio de maneira química ou termicamente. Por exemplo, aumentando a pressão do gás³⁰ ou aquecendo o vidro entre as superfícies refletoras³¹ para o caso em que o interferômetro se constitua apenas de uma placa de vidro lisa e paralela com suas duas superfícies maiores cobertas de material refletor como por deposição de alumínio.

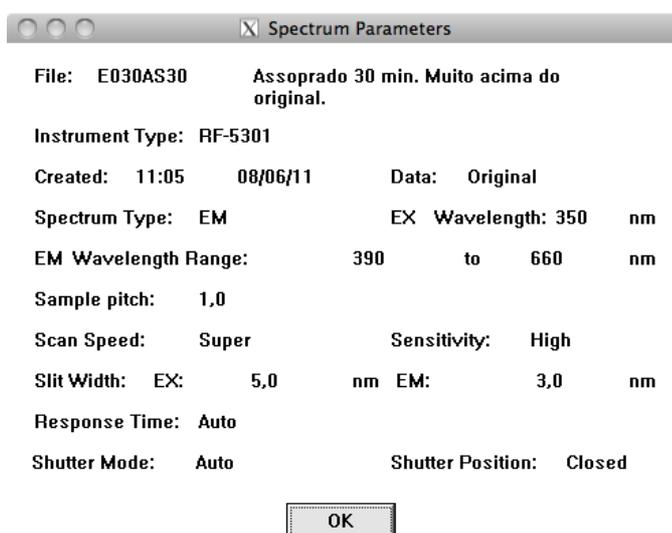
2 - Parâmetros da medição para o espectrofluorímetro RF-5301 da Shimadzu

Diversos parâmetros de ajuste do fluorímetro alteravam a intensidade, definição dos picos e até a posição do máximo da PL conforme Figura 59. Entre os tais:

- 1) Valores das aberturas das fendas de entrada FE (excitação) e saída FS (emissão). Estes valores estão em nanômetros (1,5; 3; 5; 10; 15 e 20nm) e na verdade se referem a largura de banda espectral do feixe que passa pela fenda e que é o intervalo em comprimento de onda no qual uma quantidade espectral irradiada não é menor que a metade do valor máximo. (dicionário WWW.timbercon.com). Foi adotado valores entre 3 à 10 nm pois eliminava virtualmente todo ruído e entregava um valor de intensidade da PL suficiente para se usar o polarizador.
- 2) Comprimento de onda para excitação. Valor da radiação UV usado para produzir a PL e que fora também escolhido a partir de um espectro de PLE. Foi adotado principalmente 350nm.
- 3) Velocidade de varredura. É a velocidade com que o equipamento cobre uma faixa de comprimento de onda por minuto. Se for lenta dará tempo de perceber todos sinais mas quando chegar no fim da faixa desejada para medir (Ex: 660nm) o sistema alumina – etanol já terá se alterado muito mais que no começo da leitura da PL. Foi adotado normalmente a velocidade Super (3000nm/min.) e a Rápida.
- 4) Sensibilidade. É dada pela relação sinal-ruído do equipamento que neste caso é de 150 quando se mede a linha Raman da água destilada (com excitação de 350nm, largura de banda espectral de 2nm e tempo de resposta de 2 segundos de resposta para 98% de toda escala). <http://www.shimadzu.com/an/spectro/fluorescence/rf5301.html>. Utilizou-se sempre a mais alta. (existem apenas duas)

- 5) Tempo de resposta. Este é o tempo que um equipamento deste precisa para ler o novo valor de uma medida depois que a quantidade que estava lendo mudou abruptamente. Usou-se a opção Auto na maioria das vezes.

Figura 59 – Exemplo de ajuste de configuração do espectrofluorímetro RF-5301 para fotoluminescência da alumina anódica porosa.



Fonte: Programa de aquisição de dados do espectrofluorímetro da Shimadzu, RF-5301.

ANEXOS

1 - Considerando a evaporação no interior da célula

Quando se passa a usar a célula termostaticada deve-se considerar que os volumes de etanol anteriormente usados na cubeta agora não preencherão toda a base da célula mas se espalhará aleatoriamente por esta ter uma área maior e assim se terá uma área da superfície das gotas variável para o líquido injetado. Isto significa diferentes taxas de evaporação para um mesmo volume de etanol depositado.

A grande área da superfície interna da célula que se compõe de vidro, quartzo (janelas) e teflon da tampa adsorve bem mais etanol que a antiga cubeta de acrílico e sua tampa de plástico, assim as primeiras moléculas do álcool são distribuídas nas superfícies presentes provocando um atraso e um falso valor para uma detecção proporcional à concentração de etanol. Portanto as medidas de deslocamento dos picos em função da concentração de etanol injetado na célula serão apenas medidas de proporcionalidade mas ainda válidas para se procurar entender os mecanismos presentes na interação alumina-etanol.

Aqui já se pode levantar a seguinte questão. Para a uma dada temperatura da célula, qual é a pressão de vapor do etanol? Ou ainda, a partir de quanto etanol evaporado não se permitirá mais um aumento de concentração do vapor na célula? Esta é uma questão importante pois dependendo da temperatura da célula pode-se atingir rapidamente a pressão de vapor com as duas primeiras injeções de 10µl.

A pressão de vapor do etanol pode ser calculada a partir de

$$P_{\text{mmHg}} = 10^{8,04404 - \frac{1554,3}{222,65 + T}} \quad (\text{Eq. 1})^6$$

⁶ Disponível em {[http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_\(data_page\)#Spectral_data](http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_(data_page)#Spectral_data)} Acesso em : 30 set. 2011.

e convertida em *kPa* por $P_{kPa} = \frac{101,325}{760} P_{mmHg}$.

Pode-se assim montar a Tabela 5 para os valores de temperatura que foram usados neste trabalho.

Tabela 5. Pressões de Vapor para o etanol em 4 diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	15	25	35	45
Pressão de Vapor (kPa)	4,26	7,82	13,71	23,05

Calculando-se então quanto de etanol (μl) é necessário para se obter a pressão de vapor $P_{kPa} = 7,82$ à 25°C , temos:

$$PV = nRT$$

$$R = 8,314 \frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{K}} \quad n = 3,15 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$V = 0,1 \text{ dm}^3$$

Mas como $n = m/M$, então a massa de etanol é $m = 0,01453\text{g}$ ou um volume de $v = 17,96\mu\text{l}$.

Este valor significa que se toda esta quantidade líquida de etanol nesta temperatura e dentro do volume da célula for evaporado não haverá mais aumento líquido de pressão quando adicionado mais etanol, a menos que ocorra a adsorção deste também nas paredes internas da célula, o que deve ser esperado e flutuações na pressão podem ainda ocorrer e serem detectadas.

2 – Amostra com poros fechados e com poros abertos (desencapada)

Dentre os diferentes tipos de amostras escolhidas a serem estudadas e comparadas destacou-se posteriormente estes dois que serão detalhadas posteriormente, isto é, com os poros parcialmente abertos (fina camada de óxido de alumínio cobrindo alguns) e com os poros totalmente abertos (remoção completa da fina camada de óxido). Esta liberação total dos poros pode ser certamente muito relevante uma vez que se espera que seja a superfície interna deles quem acrescente mais interação com as moléculas dos gases. Vale aqui lembrar que na anodização normal (1 etapa) de uma placa eletropolida parte dos poros estão encobertos.

Para ilustrar a importância destes dois tipos mostra-se já aqui os espectros de uma mesma amostra (E) sem e com a abertura dos poros, isto é, antes e após o ataque com o ácido fosfórico (para remoção da fina camada do oxido) (Figura 60).

Figura 60 – Espectros da amostra com os poros semi-abertos (natural) e todos abertos (desencapada), (E).

