

Fabricação e desenvolvimento de filmes sensores ópticos de oxigênio à base de PtOEP sobre substratos de PET

Bolsista Muhammad Younas Khan (CTI) mykhan@cti.gov.br

Resumo

Sensores ópticos de oxigênio oferecem uma alternativa sensível, rápida e não invasiva para monitoramento ambiental, biomédico e industrial. Neste estudo, um sensor óptico de oxigênio dissolvido (OD) foi desenvolvido utilizando octaetilporfirina de platina(II) (PtOEP) incorporada em uma matriz de poliestireno (PS)/etilcelulose (EC) sobre substratos de PET. A camada ativa foi fabricada por deposição por gotejamento, enquanto uma camada protetora de silicone foi aplicada por revestimento com lâmina. Os filmes resultantes apresentaram espessura uniforme (25–35 μm) e forte luminescência sensível ao oxigênio. Sob excitação UV, observou-se um claro decréscimo da luminescência na presença de oxigênio, enquanto a exposição ao nitrogênio restaurou o brilho, confirmando o comportamento reversível de detecção de oxigênio. A análise espectroscópica revelou picos característicos de absorção e emissão da PtOEP, e os testes em água saturada com oxigênio e água desoxigenada por levedura mostraram diferenças distintas na luminescência. Esses resultados confirmam a fabricação bem-sucedida de um sensor óptico de OD robusto, de baixo custo e reproduzível, com grande potencial para monitoramento ambiental e aplicações biológicas.

Palavras-chave: Sensores ópticos, Luminescente, PtOEP, Poliestireno, Quenching

1. Introdução

O oxigênio dissolvido (OD) é a quantidade de oxigênio molecular (O_2) dissolvido na água, representando um dos indicadores mais importantes da saúde dos sistemas aquáticos e da qualidade da água. Ele sustenta a vida aeróbica, influencia o equilíbrio redox e governa processos biológicos e químicos essenciais, como respiração, oxidação e decomposição. O monitoramento preciso do OD é, portanto, fundamental em estudos ambientais, tratamento de efluentes, controle de fermentação e manejo da aquicultura.

Ao longo dos anos, diversas técnicas foram desenvolvidas para medir o OD, cada uma com princípios e limitações distintos. O método de titulação de Winkler é uma abordagem clássica de química úmida, conhecida por sua alta precisão, mas limitada por seu procedimento trabalhoso e demorado. Sensores eletroquímicos, como eletrodos do tipo Clark, oferecem medições contínuas in situ, mas apresentam problemas como consumo de oxigênio no cátodo, sensibilidade à vazão e necessidade de manutenção e calibração frequentes.

Em contrapartida, sensores ópticos (luminescentes ou de extinção de fluorescência) surgiram como alternativas modernas, não consumíveis e que não requerem manutenção. Esses sensores dependem do bloqueio dinâmico da luminescência de um corante pelo oxigênio molecular. Dentre os diversos luminóforos, a octaetilporfirina de platina(II) (PtOEP) destaca-se por seu alto rendimento quântico de fosforescência, longo tempo de vida do estado excitado e forte sensibilidade à concentração de oxigênio. Sensores ópticos baseados em PtOEP proporcionam

detecção rápida, reversível e não invasiva, com excelente fotoestabilidade e compatibilidade com configurações de fibra óptica ou filme plano.

Assim, a detecção óptica — especialmente aquela que utiliza PtOEP — combina as vantagens da especificidade química, robustez mecânica e potencial de miniaturização, tornando-se uma escolha ideal para o monitoramento moderno de oxigênio dissolvido em aplicações de laboratório e de campo. Esses sensores funcionam com base na luminescência de corantes sensíveis ao oxigênio. Quando excitados por uma fonte de luz, esses corantes emitem radiação luminosa cuja intensidade pode ser modulada pela presença de oxigênio molecular. Esse fenômeno, conhecido como quenching, ocorre por meio de interações colisionais entre o oxigênio e o corante no estado excitado, reduzindo a emissão observada.

A relação entre a intensidade de emissão e a concentração de oxigênio é descrita pela equação de Stern–Volmer:

$$I_0/I = 1 + K_{SV} [O_2] \quad (1)$$

onde I_0 é a intensidade de emissão na ausência de oxigênio, I é a intensidade na presença de oxigênio, K_{SV} é a constante de Stern–Volmer, e $[O_2]$ é a concentração de oxigênio. Essa equação permite a calibração quantitativa do sensor e a análise da resposta dinâmica (PENSO, 2021).

Neste trabalho, foi utilizado o corante platina octaetilporfirina (PtOEP), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 1a. PtOEP apresenta forte emissão fosforescente (~650 nm) após excitação na faixa violeta (~368 nm), alto rendimento quântico e longa vida útil no estado tripleto, tornando-o ideal para sensores ópticos de oxigênio.

Para a formação da camada sensora, foi utilizada uma matriz polimérica composta por poliestireno (PS) e etilcelulose (EC). O PS contribui para a dispersão do corante e melhora a estabilidade fotofísica, enquanto a EC favorece a uniformidade da camada e a porosidade, facilitando a difusão de oxigênio. O PS é opticamente transparente na faixa visível, permitindo a excitação e emissão desimpedidas da fosforescência do PtOEP. Ele também apresenta excelente compatibilidade com solventes orgânicos usados durante os processos de moldagem ou revestimento de filmes. A natureza hidrofóbica do PS minimiza a absorção de água, o que protege o corante do quenching pela umidade e evita a lixiviação. Isso é particularmente importante para aplicações de longa duração ou em campo. Quando misturado com etilcelulose (usada como espessante e auxiliar na formação de filme), o PS contribui com rigidez e estabilidade óptica, enquanto a EC aumenta a flexibilidade mecânica e a uniformidade do filme. Essa combinação resulta em uma camada ativa otimizada de PtOEP/PS/EC que equilibra o desempenho óptico com a integridade mecânica.

Nessa arquitetura de sensor, o PET (polietileno tereftalato) serve como substrato sobre o qual a camada sensora ativa (compósito PtOEP/PS/EC) é depositada. O PET é amplamente escolhido devido à sua excelente transparência óptica, superfície lisa, resistência química e flexibilidade mecânica (SANTOS, 2024).

A estrutura final do sensor apresenta morfologia em disco, como ilustrado na Figura 1b, composta por três camadas: uma base de isolamento óptico, a camada sensível com PtOEP, e a camada superior de difusão de oxigênio. A excitação é realizada por um LED de 380 nm, e a emissão é detectada por um fotodiodo com filtro seletivo para luz vermelha.

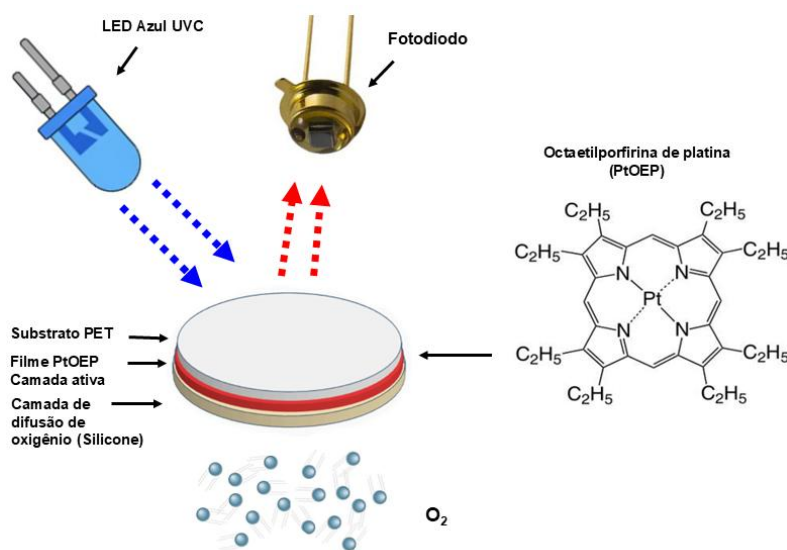


Figura 1– Esquema do sensor em disco/filme com camada ativa de PtOEP e camada difusão de oxigênio e componentes ópticos

2. Materiais e Métodos

Os reagentes necessários para esta síntese são: PtOEP (95%), pellets de poliestireno, acetato de etila, tolueno (99.9%), Espessante etilcelulose (Sigma-Aldrich Co. Ltda. Schnelldorf, Germany). Álcool isopropílico 99.9% para limpeza LS Chemicals BR, Substrato PET transparente (filme) de espessura 125 μm , marca MXST, PSG Group Ltd, Silicone acético branco marca Tekbond BR, béqueres de 50, 100, 250, 600 ml, frasco erlenmeyer 150 ml, frasco de vidro 3 ml, proveta de 10ml, placa de petri, pinças, lamina de vidro lisa de espessura 1 mm, fita adesiva durex, papel de sala limpa, folha de alumínio, água de ionizada de Millipore, gelo com água. A agitação magnética da solução de corante PtOEP/PS/EC em tolueno é realizada utilizando um agitador magnético Q261M22. Para a solução de corante PtOEP/PS/EC de mistura forte, utiliza-se o Agitador IKA MS 3 Digital Shaker, da China. Paquímetro digital Mitutoyo (Japão) foi utilizado para medir a espessura da superfície dos filmes sensores.

O filme composto PtOEP/PS/EC serve como camada ativa de detecção de oxigênio e é fabricado usando uma técnica de deposição por drop casting ou drop coating. Este método permite a deposição controlada de uma mistura homogênea de corante PtOEP, poliestireno e etilcelulose dissolvidos em tolueno. Após a evaporação do solvente, forma-se um filme fino e uniforme, incorporando moléculas de PtOEP na matriz de PS.

Para proteger a camada ativa e aumentar a durabilidade, um revestimento externo de silicone acético é aplicado posteriormente usando o método de blade coating. O revestimento por lâmina fornece uma camada protetora uniforme, fina e reprodutível que mantém alta permeabilidade ao oxigênio, protegendo o filme interno da água, fotodegradação e danos mecânicos (BUTT, 2021).

Os filmes sensores foram desenvolvidos utilizando o corante luminescente platina octaetilporfirina (PtOEP), incorporado em uma matriz polimérica composta por poliestireno expandido (EPS) e etilcelulose (EC). A solução foi preparada com 1 mg de PtOEP, 0,0625 mL de solução de EPS em acetato de etila a 3% de PS, e 60 mg de EC, dissolvidos em 2 mL de tolueno. A ultrassonicação do volume total da solução corante PtOEP/PS/EC obtida acima, no

frasco de vidro fechado de 3 ml (Fig 2a), foi realizada por 25 minutos, na potência máxima, utilizando um banho ultrassônico Cole-Palmer, modelo 8893, a 25 °C [3]. Após a etapa anterior, a solução corante PtOEP/PS/EC foi agitada utilizando um agitador digital IKA MS 3 a 1000 RPM por 24 horas (BANSAL, 2006).

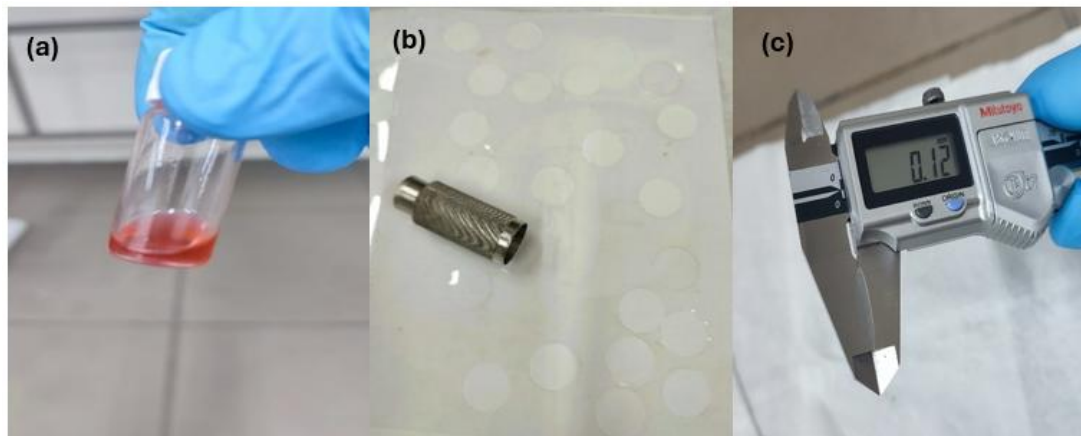


Figura 2 – A solução de PtOEP/PS/EC em tolueno em frasco fechado de vidro de 3 ml, (b) Uma folha de substrato PET perfurada com um cortador de aço modificado, (c) Substrato PET de 125µm

Substratos circulares de filme PET de 125 µm de espessura são cortados manualmente com um cortador circular de aço de 18 mm de diâmetro, seguido por limpeza inorgânica e orgânica (Fig. 1b e 1c). A aplicação da camada ativa foi realizada por drop coating sobre substratos de PET Fig 2 a e b, formando uma película uniforme após evaporação do solvente. A espessura dos filmes foi controlada pela quantidade de gotas para obter filme fino, homogêneo, e uniforme. Após a aplicação do corante por gotejamento, os filmes foram secos em temperatura ambiente por 60 minutos. Todos os filmes do sensor PtOEP sintetizados por drop casting foram armazenados em temperatura ambiente e cobertos com papel alumínio para evitar o photobleaching do PtOEP (ZHANG, 2016).

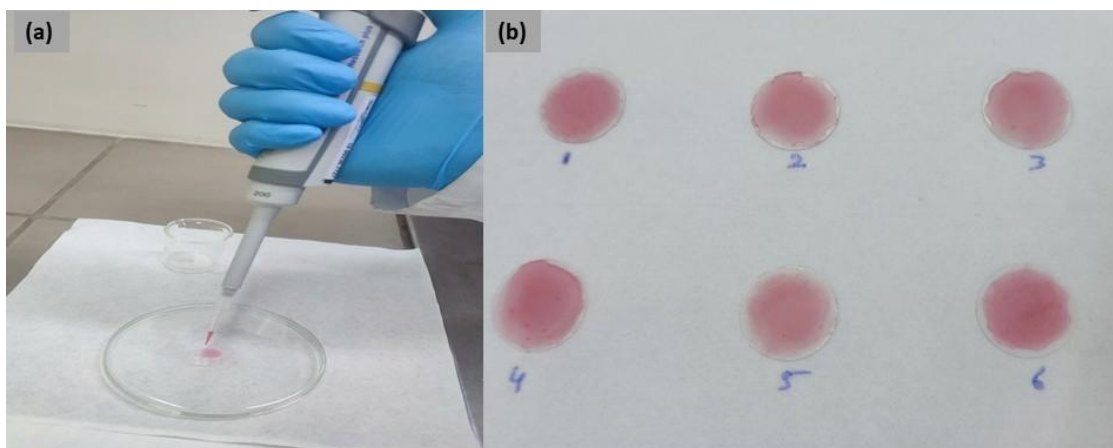


Figura 3 – (a) Processo de drop casting; (b) PtOEP/PS/EC filmes sensor sobre PET pelo drop casting.

Posteriormente, foi aplicada manualmente uma camada de silicone acético comercial (Tekbond) por blade coating, atuando como camada de difusão de oxigênio. O filme circular de PtOEP/PS/EC sobre PET foi colocado em uma superfície estável usando fita adesiva para fixá-lo à outra superfície de PET, garantindo que ele não se mova durante o processo de revestimento. Uma lâmina de vidro lisa de aproximadamente 1 mm de espessura serviu como lâmina no processo (KHAN, 2024). A lâmina de vidro foi arrastada manualmente com pressão constante e uniforme sobre a pasta de silicone acético branco para distribuir uniformemente sobre o substrato de PET (Fig. 6). Os filmes de PET com a camada ativa de PtOEP/PS/EC foram revestidos com uma fina camada de silicone acético branco e deixados para secar por 24 horas.

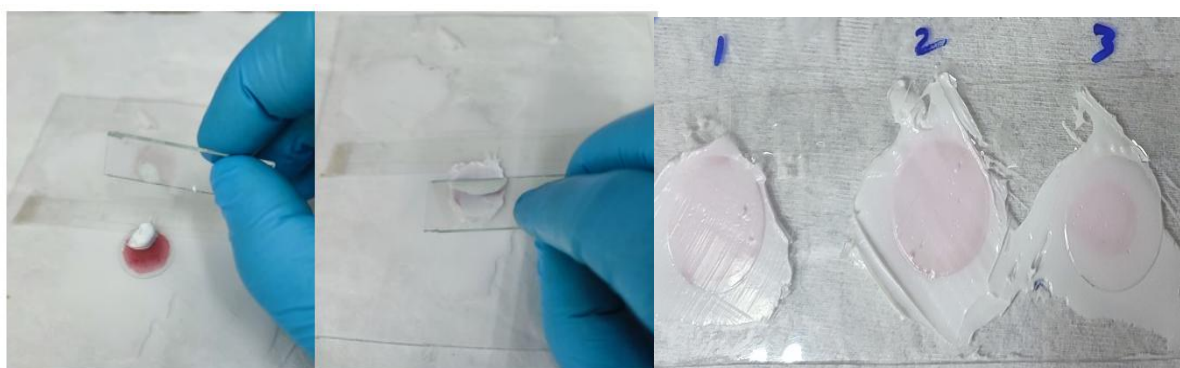


Figura 4 – Figura x. Processo de Blade Coating de dilicone branco sobre substrato de PET com PtOEP/PS/EC

Após a secagem, as espessuras da camada ativa de PtOEP/PS/EC e da camada de difusão de silicone nos substratos de PET foram medidas com um paquímetro digital.

A caracterização espectral foi conduzida com o espectrômetro Duetta (Horiba Scientific), operado via software EzSpec, que permite aquisição simultânea de espectros de excitação e emissão com alta resolução temporal. As amostras foram posicionadas a 45° em relação ao feixe óptico, utilizando cubetas de vidro de quartzo com dimensões de 3 × 1 cm, compatíveis com medições de fluorescência e absorbância. O sistema foi configurado para excitação entre 300–400 nm e emissão entre 600–700 nm.

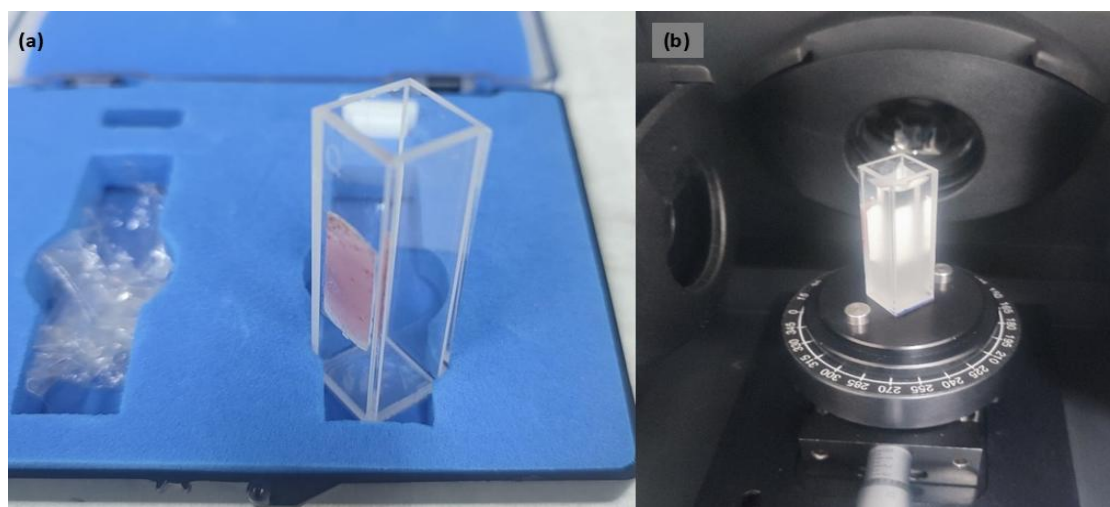


Figura 5 – (a) Cubeta de vidro de quartzo com PtOEP/PS/EC filmi de sensor montado, (b) Esquema da montagem do sensor em disco com camadas e componentes ópticos

A excitação dos filmes sensores foi realizada com um LED azul UVC ($\lambda \approx 400$ nm), modulado a 200 Hz por um gerador de funções e monitorado por osciloscópio. A luz foi transmitida por um feixe de fibras ópticas poliméricas (3xPOF, 1500 μ m), que também coletava a luminescência emitida e a direcionava a um detector óptico com filtro vermelho, sincronizado com um amplificador lock-in. Os filmes foram posicionados em uma câmara selada, permitindo exposição controlada a gases. O fluxo foi regulado por válvula de N₂ e compressor de ar MOTOMIL, alternando entre condições anaeróbicas e ricas em oxigênio. O sinal de luminescência foi monitorado até estabilização, sendo registrado como I_0 na ausência de oxigênio e I na presença, com os respectivos tempos de estabilização anotados como τ_e e τ_o .

3. Results and Discussion

Os filmes ativos de PtOEP/PS/EC fabricados apresentaram uma espessura média de 25–35 μ m, medida com um paquímetro digital Mitutoyo (Japão). Essa faixa de espessura proporciona um equilíbrio ideal entre a intensidade da luminescência e a eficiência da difusão de oxigênio. Filmes mais espessos podem aumentar a emissão de luminescência devido à maior concentração do corante, mas podem retardar o transporte de oxigênio, enquanto camadas mais finas oferecem uma resposta mais rápida, porém um sinal mais fraco.

A faixa de 25–35 μ m obtida garante uma forte resposta luminescente, penetração eficiente da luz de excitação e rápida difusão de oxigênio, comparável a sensores ópticos comerciais de oxigênio dissolvido (Fig 6), como YSI e PreSens []. Esses resultados confirmam que o método de deposição por gotejamento e a formulação da matriz polimérica PS/EC produzem filmes com espessura reprodutível e desempenho adequado para aplicações práticas.

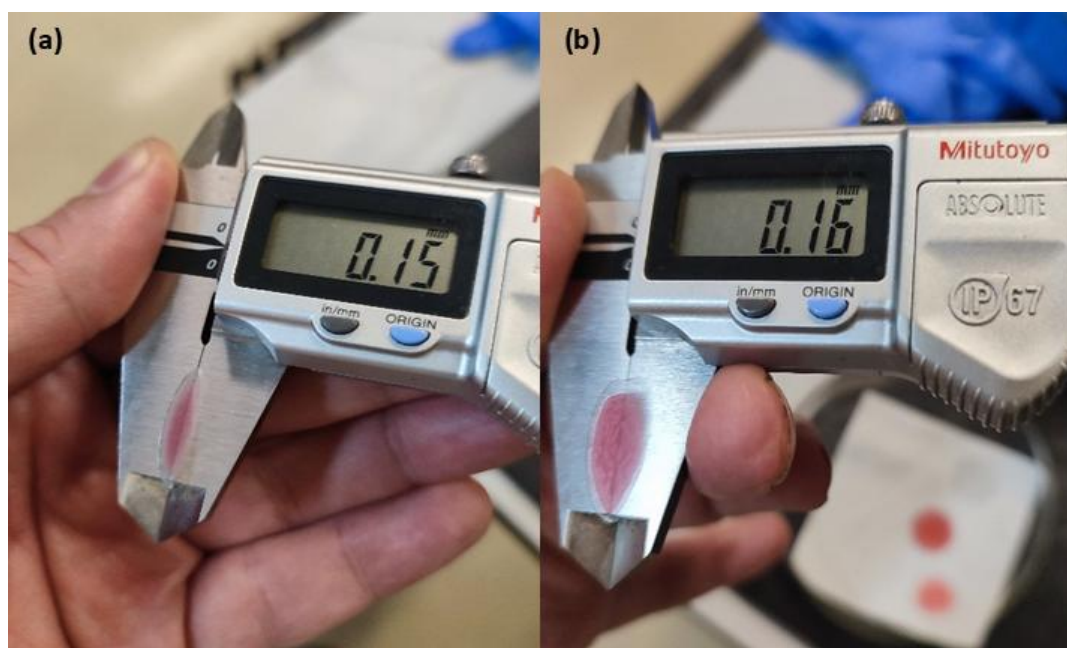


Figura 6. – (a) Espessura da camada ativa PtOEP/PS/EC sobre PET 25 μ m, (b) Espessura da camada ativa PtOEP/PS/EC sobre PET 35 μ m

Os filmes de PtOEP/PS/EC fabricados foram testados sob iluminação UV para confirmar visualmente seu comportamento de detecção de oxigênio. A resposta óptica foi avaliada expondo os filmes a ambientes ricos em oxigênio e ricos em nitrogênio. Sob atmosfera de nitrogênio, o filme exibiu intensa luminescência vermelha, indicando supressão mínima devido à ausência de moléculas de oxigênio. Por outro lado, quando exposto ao oxigênio, observou-se

uma diminuição significativa na intensidade da luminescência, confirmando a supressão eficiente induzida pelo oxigênio.

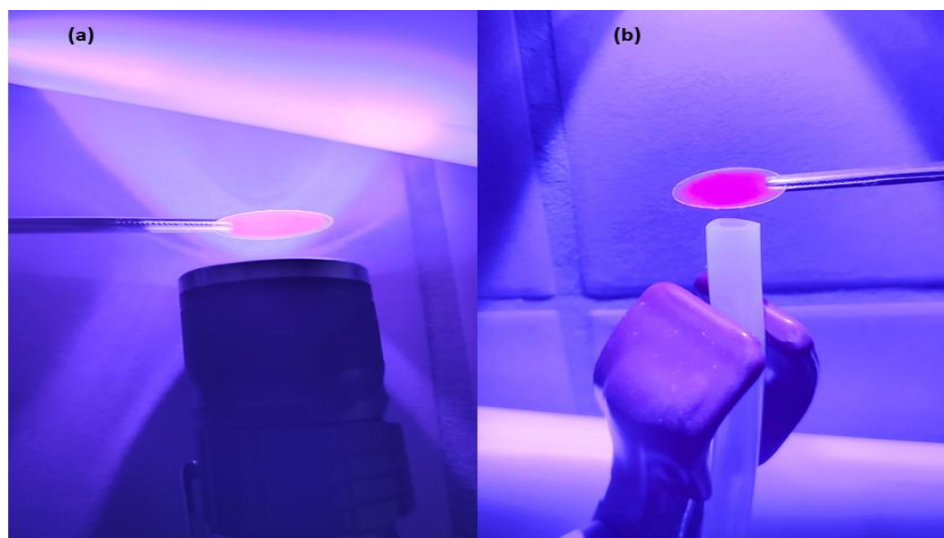


Figura 7a – Imagem UV da camada ativa sob ar ambiente (oxigênio presente), (b) – Imagem UV da camada ativa sob atmosfera de nitrogênio (oxigênio ausente)

Os filmes sensores PtOEP/PS/EC foram caracterizados espectralmente utilizando o espectrômetro Duetta, com excitação variável e detecção em 644 nm. Os espectros de excitação revelaram um pico máximo em 368 nm, consistente com o perfil de absorção do corante PtOEP. As curvas obtidas sob atmosfera de ar ambiente e sob nitrogênio (N_2) apresentaram formas semelhantes, com variações sutis na intensidade.

Esse comportamento é esperado, pois o processo de quenching por oxigênio afeta a emissão, não a absorção. A leve diferença de intensidade pode ser atribuída à não completa remoção de oxigênio na câmara do espectrômetro ou à flutuação instrumental.

Com excitação fixa em 368 nm, os espectros de emissão foram adquiridos entre 600 e 700 nm.

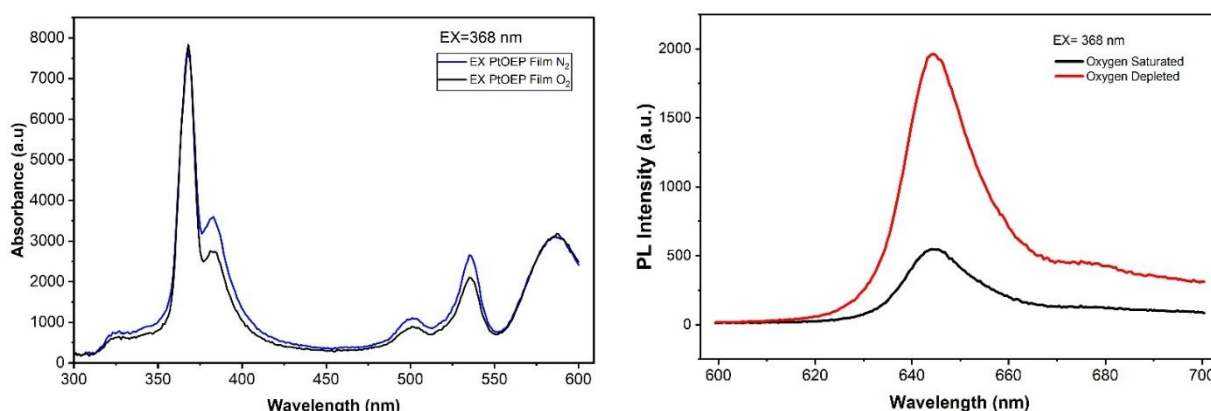


Figura 8 – (a) : Espectros de excitação dos filmes sensores sob condições de oxigênio saturado e atmosfera de nitrogênio (b) Espectros de emissão dos filmes sensores sob condições de oxigênio saturado e atmosfera de nitrogênio

Observou-se um pico de luminescência em 644 nm, característico do estado tripleto do PtOEP. A amostra sob atmosfera de nitrogênio apresentou intensidade significativamente maior, confirmando o efeito de quenching causado pelo oxigênio molecular. Essa diferença clara entre

os espectros valida a funcionalidade do sensor e sua sensibilidade à concentração de oxigênio. A resposta luminescente sob condição anaeróbica destaca a eficiência da matriz PS/EC em preservar a emissão do corante.

4. Conclusão

Filmes sensores ópticos de oxigênio dissolvido (OD) baseados em octaetilporfirina de platina(II) (PtOEP) incorporada em uma matriz de poliestireno (PS) e etilcelulose (EC) foram fabricados com sucesso em substratos de PET usando a técnica de deposição por gotejamento, com uma camada protetora de silicone aplicada por meio de revestimento com lâmina. Os filmes resultantes apresentaram uma espessura uniforme de 25–35 μm , proporcionando um equilíbrio ideal entre a intensidade da luminescência e a difusão de oxigênio — comparável a sensores comerciais como YSI e PreSens. Os testes de luminescência sob iluminação UV demonstraram um claro efeito de quenching dependente do oxigênio, com emissão brilhante em nitrogênio e redução notável da intensidade em oxigênio. A análise espectral confirmou os picos característicos de absorção e emissão do PtOEP, indicando a incorporação bem-sucedida do corante e a preservação da atividade óptica. Além disso, testes práticos em amostras de água saturadas com oxigênio e desoxigenadas por levedura mostraram diferenças distintas de luminescência, verificando a sensibilidade do sensor e a aplicabilidade em amostras reais.

Otimizações adicionais podem se concentrar em aprimorar a calibração da resposta, quantificando as constantes de Stern-Volmer sob concentrações controladas de oxigênio. A estabilidade e a vida útil do sensor devem ser avaliadas sob imersão prolongada e condições de temperatura variáveis.

5. Agradecimentos

M.Y.K. recebeu apoio do PCI/CNPq/MCTI, processos nº 314117/2025-3 e 316683/2025-6

Referências

- BANSAL, A. K., HOLZER, W., PENZKOFER, A., & TSUBOI, T.** *Absorption and emission spectroscopic characterization of platinum-octaethyl-porphyrin (PtOEP)*. Chemical physics, 330 (1-2), 118-129, 2006.
- BUTT, MUHAMMAD A.** *"Thin-film coating methods: a successful marriage of high-quality and cost-effectiveness—a brief exploration."* Coatings 12.8, 1115, 2022
- KHAN, M. Y., CELASCHI, S., DE ALMEIDA SANTOS, T. E., TAYAMA, G. T., BHARUCHA, É., & MESSADDEQ, Y.** (2024, May). *PtOEP Oxygen Sensitive Fluorescent Sensor Through Fiber Optic Bundles*. In Latin American Workshop on Optical Fiber Sensors (LAWOFS) (pp. 1-2), IEEE. 2024
- PENSO, C. M., ROCHA, J. L., MARTINS, M. S., SOUSA, P. J., PINTO, V. C., MINAS, G., ... & GONCALVES, L. M.** *PtOEP–PDMS-based optical oxygen sensor*. Sensors, 21(16), 5645. 2000.
- SANTOS, M. C. L., KHAN, M. Y., DA SILVA, M. O., CELASCHI, S., DE ALMEIDA SANTOS, T. E., & TAYAMA, G. T.** *Effective Luminescent Sensor Element for Monitoring Dissolved Oxygen*. SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC) (pp. 1-3), IEEE.2024

ZHANG, K., ZHANG, H., LI, W., TIAN, Y., LI, S., ZHAO, J., & LI, Y. *PtOEP/PS composite particles based on fluorescent sensor for dissolved oxygen detection.* Materials Letters, 172, 112-115, 2016.