



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA
"TOR VERGATA"**

FACOLTA' DI SCIENZE

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE

XXI CICLO

**SENSORI NANO-GRAVIMETRICI : RIDUZIONE DEL FATTORE
UMIDITA' MEDIANTE POLIMERI POROSI SUPERFICIALI.**

Antonio Scarpa

A.A. 2008/2009

Docente Guida/Tutor: Prof. Roberto Paolesse

Coordinatore: Prof. Bruno Crociani

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1	2
1 Sensori nano-gravimetrici.....	2
CAPITOLO 2	7
2 Matrici attive dei sensori nano-gravimetrici.....	7
2.1 Metodi di sintesi delle metalloporfirine.....	10
2.2 Metodi di sintesi dei metallocorrolli	12
CAPITOLO 3	12
3 Modifica superficiale dei sensori.....	12
3.1 Cenni storici sulla tecnica di deposizione Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaefer.	13
3.2 Cenni sulla tecnica di deposizione Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaefer. ..	15
3.2.1 La tensione superficiale	15
3.2.2 π -A Isoterma di Compressione	20
3.2.3 KSV 5000 System 3.....	22
3.2.4 Trattamento dei substrati	24
CAPITOLO 4	24
4 Deposizione delle Metalloporfirine e Metallocorollo	24
4.1 Introduzione.....	24
4.2 Mn(L)TPP.....	26
4.2.1 Isoterma di compressione della soluzione Mn(L)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ a pH 6.00	26
4.2.2 Isoterma di compressione della soluzione Mn(L)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e KHCO_3 a pH 8.00	28
4.3 Zn(L)TPP.....	30
4.3.1 Isoterma di compressione della soluzione Zn(L)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ a pH 6.00	30
4.3.2 Isoterma di compressione della soluzione Zn(L)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e KHCO_3 a pH 8.00	33
4.4 Fe(4-NH ₂ Ph)TPP.....	35
4.4.1 Isoterma di compressione della soluzione Fe(4-NH ₂ Ph)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ a pH 6.00	35
4.4.2 Isoterma di compressione della soluzione Fe(4-NH ₂ Ph)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e KHCO_3 a pH 8.00	37
4.5 MnTCP.....	39
4.5.1 Isoterma di compressione della soluzione MnCTP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ a pH 6.00	39
4.5.2 Isoterma di compressione della soluzione MnCTP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e KHCO_3 a pH 8.00	41

4.6 Mn (4-NH ₂ Ph)TPP	43
4.6.1 Isoterma di compressione della soluzione Mn(4-NH ₂ Ph)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità 18 MΩ ^{-cm} a pH 6.00	43
4.6.2 Isoterma di compressione della soluzione Mn(4-NH ₂ Ph)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità 18 MΩ ^{-cm} e KHCO ₃ a pH 8.00	45
4.7 Zn(+)TPP	47
4.7.1 Isoterma di compressione della soluzione Zn(+)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità 18 MΩ ^{-cm} a pH 6.00	47
4.7.2 Isoterma di compressione della soluzione Zn(+)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità 18 MΩ ^{-cm} e KHCO ₃ a pH 8.00	49
4.8 Conclusioni.....	50
CAPITOLO 5.....	49
5 Preparazione dello strato poroso idrofobico.....	49
5.1 Introduzione.....	49
5.2 Preparazione del monomero metil metacrilato.....	49
5.3 Isoterma di compressione del metil metacrilato.....	50
5.4 Isoterma di deposizione del metil metacrilato.....	51
5.5 Deposizione del polimero contenente i pori.....	52
5.5.1 Isoterma di compressione del fotoresist	53
5.5.2 Isoterma di compressione con sub-fase rappresentata da soluzione 1-2 V/V di MMA e fotoresist.....	54
5.5.3 Conclusioni.....	56
CAPITOLO 6.....	58
6 Determinazione dell' influenza dell' umidità nei sensori.....	58
6.1 Acquisizioni al 40% di umidità con sensori modificati superficialmente con PMMA poroso.....	60
6.1.1 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	61
6.1.2 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso	62
6.1.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	64
6.1.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	65
6.1.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso	66
6.1.6 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	67
6.2 Acquisizioni al 80% di umidità con sensori modificati superficialmente con PMMA poroso.....	68
6.2.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	69

6.2.2	Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	70
6.2.3	Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	71
6.2.4	Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	72
6.2.5	Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	73
6.2.6	Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	74
6.3	Conclusioni.....	75
	CAPITOLO 7.....	76
	7 Determinazione di eventuale interferenza dello strato di Pmma poroso sulla sensibilità dei sensori nei confronti di alcuni vocs di interesse nel campo sensoristico.	76
7.1	Introduzione.....	76
7.2	Chetoni.....	78
7.2.1	Acetone.....	78
7.2.1.1	Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	79
7.2.1.2	Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	80
7.2.1.3	Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	81
7.2.1.4	Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	82
7.2.1.5	Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	83
7.2.1.6	Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	84
7.2.2	Metiletilchetone.....	85
7.2.2.1	Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	86
7.2.2.2	Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	87
7.2.2.3	Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	88
7.2.2.4	Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	89
7.2.2.5	Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	90
7.2.2.6	Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	91
7.2.3	Conclusioni.....	92
7.3	Composti clorurati.....	93

7.3.1 Diclorometano.....	93
7.3.1.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	94
7.3.1.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	95
7.3.1.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	96
7.3.1.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso:.....	97
7.3.1.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso:.....	98
7.3.1.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	99
7.3.2 Cloroformio.....	100
7.3.2.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	101
7.3.2.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	102
7.3.2.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	103
7.3.2.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	104
7.3.2.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	105
7.3.2.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	106
7.3.3 Conclusioni.....	107
7.4 Alcoli.....	108
7.4.1 Etanolo.....	108
7.4.1.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	109
7.4.1.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	110
7.4.1.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	111
7.4.1.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	112
7.4.1.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	113
7.4.1.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	114
7.4.2 Isopropanolo.....	115
7.4.2.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	116

7.4.2.2	Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	117
7.4.2.3	Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	118
7.4.2.4	Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	119
7.4.2.5	Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	120
7.4.2.6	Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	121
7.4.3	Conclusioni.....	122
7.5	Aldeidi	123
7.5.1	Benzaldeide	123
7.5.1.1	Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	124
7.5.1.2	Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	125
7.5.1.3	Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	126
7.5.1.4	Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	127
7.5.1.5	Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	128
7.5.1.6	Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	129
7.5.2	Cinnamaldeide.....	130
7.5.2.1	Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	131
7.5.2.2	Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	132
7.5.2.3	Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	133
7.5.2.4	Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	134
7.5.2.5	Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	135
7.5.2.6	Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	136
7.5.3	Conclusioni.....	136
7.6	Esteri	138
7.6.1	Etile acetato	138
7.6.1.1	Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	139
7.6.1.2	Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	140

7.6.1.3	Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	141
7.6.1.4	Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	142
7.6.1.5	Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	143
7.6.1.6	Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	144
7.6.2	Isoamile acetato.....	145
7.6.2.1	Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	146
7.6.2.2	Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	147
7.6.2.3	Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	148
7.6.2.4	Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	149
7.6.2.5	Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	150
7.6.2.6	Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	151
7.6.3	Conclusioni.....	152
7.7	Ammine	153
7.7.1	Dietilammina.....	153
7.7.1.1	Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	154
7.7.1.2	Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	155
7.7.1.3	Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	156
7.7.1.4	Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	157
7.7.1.5	Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	158
7.7.1.6	Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	159
7.7.2	Trietilammina.....	160
7.7.2.1	Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	161
7.7.2.2	Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	162
7.7.2.3	Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	163
7.7.2.4	Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.	164

7.7.2.5	Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH ₂ Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	165
7.7.2.6	Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.....	166
7.7.3	Conclusioni.....	166
	CONCLUSIONI	165
	RIFERIMENTI.....	167

INTRODUZIONE

Uno dei maggiori interferenti fisici nel campo della sensoristica e soprattutto nel campo nano-gravimetrico è rappresentata dall'umidità, in questo lavoro siamo andati a trovare un nuovo metodo per eliminare o comunque minimizzare l'interferenza dell'umidità. Per fare ciò siamo andati a depositare tramite metodo Langmuir-Schaefer (LS) sulla superficie del sensore, rappresentato da un quarzo oscillante con frequenza fondamentale di 20 MHz, su cui era stato depositato precedentemente, sempre con metodo LS delle metalloporfirine e dei metallocorroli, un numero di sei strati di un polimero idrofobico poroso rappresentato da Poli metil-metacrilato (PMMA).

Per ottenere i pori, insieme al monomero, è stato depositato un composto che poteva essere degradato e allontanato dopo polimerizzazione del Meta metil-metacrilato ottenendo in questo modo delle cavità secondo lo schema riportato in figura 1.

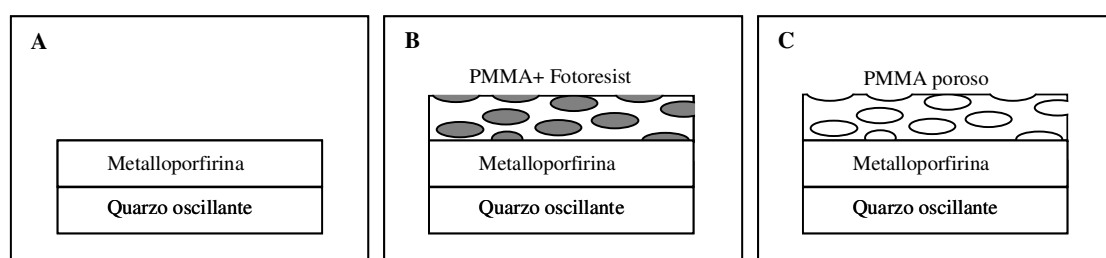


Figura 1: schema generale per l'ottenimento del PMMA poroso sui sensori.

CAPITOLO 1

1 Sensori nano-gravimetrici

L'obiettivo di un sensore è quello di convertire una grandezza fisica o biologica in ingresso, in un'altra più facile da manipolare, ossia un sensore prende in ingresso un valore nella grandezza fisica del dominio di interesse e fornisce in uscita una grandezza fisica nel dominio dell'unità di controllo.

Indipendentemente dal tipo di sensori, essi sono costituiti da una catena di quattro elementi: il *rilevatore*, il *trasduttore*, il *sistema di acquisizione* e il *sistema di elaborazione* [1].

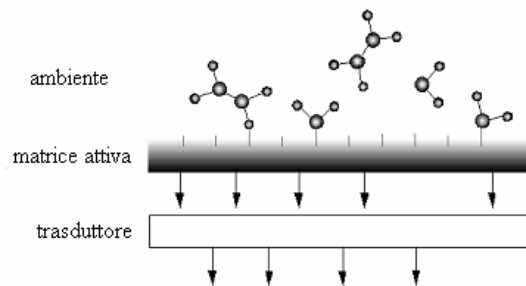


Figura 2: schema di funzionamento di un sensore.

Il rilevatore è l'organo che ha il compito di misurare la grandezza di interesse; una volta rilevato il segnale questo deve essere trasmesso al sistema di controllo tramite un trasduttore, che realizza la trasmissione dei dati. Poiché la grandezza misurata può essere analogica o digitale, il sistema di acquisizione provvede a trasformare i segnali per renderli compatibili con l'unità di controllo. Se il segnale è analogico, realizza la trasformazione A/D ed invia il segnale campionato al sistema di elaborazione che aggiunge l'informazione necessaria, affinché la codifica in bit sia significativa per il controllore. I sensori chimici permettono di ottenere informazioni reagendo alla presenza di determinate sostanze, ossia, questo tipo di sensori consentono di convertire grandezze chimiche in grandezze meglio trattabili, come sono quelle elettriche.

Sono sensori a-specifici reversibili, ottenuti depositando una matrice attiva che interagisce con la sostanza gassosa target, su un cristallo di quarzo risonante avente proprietà piezoelettriche intrinseche. Tali sensori interagiscono con un vasta gamma di sostanze chimiche, grazie alla loro reversibilità possono essere riportati al loro stato originale dopo l'uso.

Generalmente la specie chimicamente attiva dei sensori a-specifici forma legami deboli (legami idrogeno e legami di Van der Waals) con le sostanze con cui interagisce. D'altro canto i legami deboli garantiscono che il sensore possa essere ripristinato nelle sue condizioni originarie con un ciclo di pulizia blando ed evitano fenomeni di avvelenamento del sensore.

Un cristallo di quarzo risonante utilizza le proprietà piezoelettriche intrinseche, se si applica una deformazione meccanica al cristallo in una certa direzione si induce un campo elettrico nella direzione perpendicolare; viceversa se si applica un campo elettrico si induce una deformazione meccanica, un risonatore al quarzo è costruito ponendo tra due elettrodi una sottile fetta di un cristallo di quarzo, se un campo elettrico oscillante è applicato ai due elettrodi il cristallo di quarzo oscilla. Se la frequenza del campo elettrico applicato è uguale alla frequenza di risonanza meccanica del cristallo le oscillazioni sia elettriche che meccaniche possono raggiungere la loro massima ampiezza. Questa proprietà è utilizzata

per produrre oscillatori molto stabili in frequenza, inoltre, se il risonatore è utilizzato per pilotare un circuito elettronico oscillante, quest'ultimo, essendo costretto ad oscillare alla frequenza di risonanza del cristallo, presenterà un fattore di qualità molto alto. [2, 3, 4, 5]

Il comportamento elettrico di un cristallo di quarzo può essere rappresentato per mezzo del suo circuito equivalente R_1, C_1, L_1 [6] sono gli equivalenti elettrici dei parametri meccanici del cristallo, mentre C_0 è la capacità dei due elettrodi. In particolare l'induttanza L_1 è funzione della massa del quarzo, C_1 è funzione della rigidità meccanica e R_1 tiene conto delle perdite energetiche del cristallo e della meccanica di sostegno. L_1 e C_1 determinano in prima approssimazione la frequenza di risonanza del quarzo.

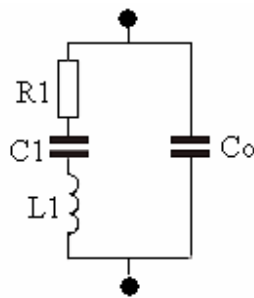


Figura 3: Circuito equivalente di un cristallo di quarzo risonante

Poiché L_1 e C_1 dipendono dalle proprietà elettriche e meccaniche del cristallo anche la frequenza di risonanza dipende da queste. In particolare i due fattori che influenzano maggiormente la frequenza di risonanza del cristallo sono la variazione di massa oscillante e la temperatura.

I sensori nano-gravimetrici sfruttano il fatto che una variazione di massa oscillante produce una variazione della frequenza di risonanza. Un film sottile di materiale chimicamente attivo è depositato sulle due facce del quarzo, quando una specie chimica è assorbita o desorbita dal film la conseguente variazione di massa produce una variazione della

frequenza di risonanza, la misura di tale variazione permette di misurare la quantità di sostanza assorbita o desorbita secondo la nota legge di Sauerbrey [7]

$$\Delta f_0 = -2 \frac{f_0^2}{v_s} \cdot \frac{1}{\rho_c A} \Delta m_c$$

dove v_s è la velocità di propagazione dell'onda all'interno del quarzo, f_0 è la frequenza di risonanza, A la superficie attiva del film, ρ_c la densità del film, Δm_c la variazione di massa e Δf_0 la variazione della frequenza di risonanza.

Il tipo di sensore qui descritto prende il nome di sensore nano-gravimetrico o microbilancia piezoelettrica. Nel caso il materiale piezoelettrico sia il quarzo esso prende il nome di microbilancia al quarzo, utilizzando l'equazione precedente e conoscendo i parametri costruttivi delle microbilance, si può ricavare una stima della loro sensibilità rispetto alla massa, ad esempio utilizzando quarzi da 20 Mhz si ha $f_0 = 20$ Mhz, $v_s = 3850$ m/s, $\rho_c = 1$ g/ml ed $A = 20$ mm²,

$$S = \frac{\Delta f}{\Delta m} = -\frac{2 \cdot f_0^2}{v_s \cdot \rho_c \cdot A} \cong -10 \frac{\text{Hz}}{\text{ng}}$$

Questo vuol dire che se si considera una risoluzione nominale di 1 Hz per la misura della frequenza di risonanza si ha una risoluzione di massa pari a 0.1 ng.

Nel caso di sensori per gas, soprattutto nel caso di sensori nano-gravimetrici, uno dei maggiori interferenti ai fini della discriminazione di analiti, è rappresentato dall'umidità, la molecola d'acqua essendo composta da un atomo di ossigeno e due di idrogeno (angolo di 104,45°), presenta una *polarità*, poiché l'ossigeno ha una maggiore elettronegatività, il vertice della molecola ospita una parziale carica negativa, mentre le estremità recano una parziale carica elettrica positiva, una molecola che presenta questo squilibrio di cariche elettriche è detta dipolo elettrico.

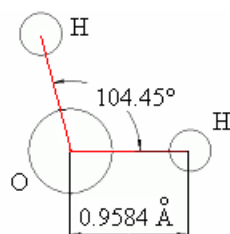


Figura 4: Struttura della molecola dell'acqua.

Questo la porta ad essere uno dei massimi interferenti a livello sensoristico, infatti le matrici attive nel nostro caso le metalloporfirine e metallocorroli, avendo anch'esse zone di delocalizzazione di cariche positive e negative all'interno delle proprie molecole, possono interagire con le molecole d'acqua, mascherando le interazioni con i componenti organici volatili di interesse.

Al fine di eliminare o comunque limitare le interazioni tra le molecole d'acqua e la matrice attiva del sensore siamo andati a polimerizzare e depositare sulla superficie di un substrato (quarzo oscillante da 20 MHz) precedentemente modificato superficialmente con una metalloporfirina, un determinato numero di strati porosi di un polimero idrofobico come il PMMA_[8] mediante tecnica di deposizione Langmuir-Blodgett (LB) e Langmuir-Schaefer (LS).

CAPITOLO 2

2 Matrici attive dei sensori nano-gravimetrici

Le matrici attive per sensori nano-gravimetrici da noi utilizzate sono state le metalloporfirine e i metallocorrolli [9, 10, 11, 12, 13, 14]

Le metalloporfirine costituiscono una classe di composti assai diffusi in natura, alcuni dei quali rivestono importanti ruoli in biologia come la clorofilla o il gruppo *eme* del sangue.

L'emoglobina infatti è costituita da una porzione proteica (*globina*) e da un gruppo prostetico (*eme*); essa ha la funzione di trasportare l'ossigeno ai tessuti tramite il complesso esacoordinato del ferro (II) in cui l'atomo di ferro dell'*eme* è anche coordinato con un atomo di azoto della globina e con la molecola d'ossigeno (fig. 5).

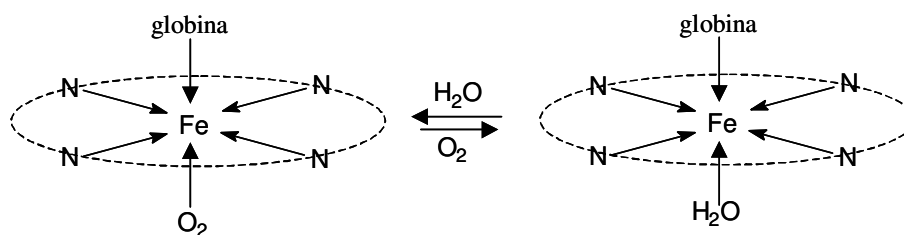


Figura 5: schema di funzionamento del gruppo *eme*

La loro forma è quadrato planare costituita da un sistema *tetrapirrolico* uniti tra di loro da ponti metilenici, il composto “capostipite” delle porfirine è la *porfina*, sistema chelante

formato da quattro gruppi pirrolici (A;B;C;D) uniti da ponti metilenici (5;10;15;20) sono chiamati anche composti eterociclici, perché non sono formati solo da carbonio, ma ogni pirrolo contiene nella sua catena un azoto.

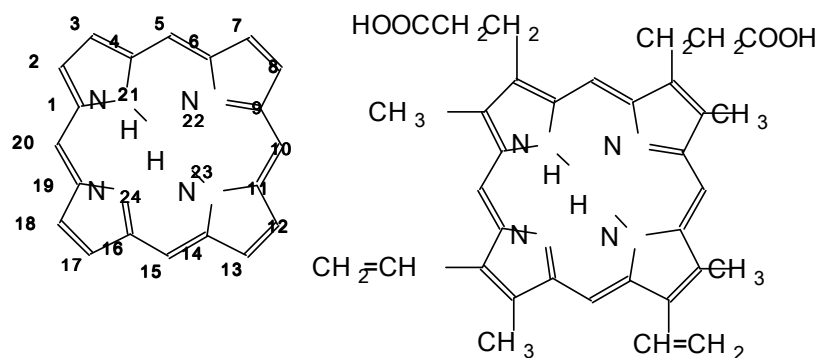


Figura 6: formula di struttura della porfina e dell'eme.

Possono coordinare metalli, la loro interazione può essere di natura elettrostatica in cui si ottengono complessi abbastanza labili (i metalli più comuni sono Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Be²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺). Di natura covalente, in cui l'interazione con il metallo risulta essere più forte (Fe²⁺, Fe³⁺, Ni, Cu, Mn, Cr)

Lo ione metallico una volta entrato nella sfera di coordinazione della metalloporfirina (sistema coniugato π) può influenzare il comportamento del macrociclo, alterandone le proprietà sia fisiche che chimiche.

La struttura planare dell'anello porfirinico e la coniugazione dovuta alla forte interazione su tutto il macrociclo porta ad una forte rigidità della molecola. Risultano solubili in alcuni

solventi organici, grazie alla loro insolubilità in acqua possono essere depositati in film sottili mediante metodo LB-LS, ottenendo monostrato con alto ordine superficiale, tali film

trovano applicazione per la produzione di sensori per gas grazie ad una loro caratteristica, ossia quella di avere, all'interno della molecola, siti di delocalizzazione di cariche che rappresentano dei siti attivi di interazione con vari analiti, importanza di questi siti e che le interazioni che si vengono a formare sono deboli, quindi reversibili.

2.1 Metodi di sintesi delle metalloporfirine

La prima sintesi di porfirine risale al 1936, anno in cui Rothmund ottenne la Tetrafenilporfirina (TPP) utilizzando benzaldeide e pirrolo.^[15, 16]

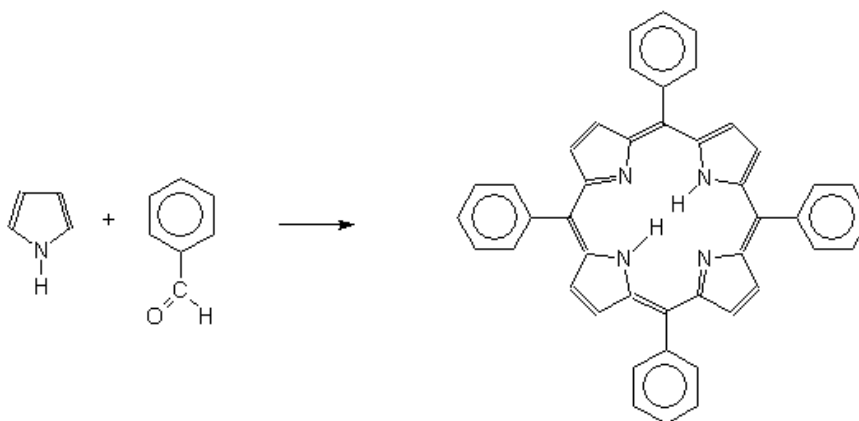


Figura 7: Formazione della tetrafenil porfirina

La reazione fu eseguita all'interno di un tubo chiuso ermeticamente a 150° per 24h con una resa molto bassa.

Alder e Longo nel 1967^[17, 18] migliorarono il processo di sintesi facendo avvenire la reazione tra pirrolo e benzaldeide in presenza di acido propionico a temperatura ambiente per 30', anche se il metodo era più semplice, comunque presentavano due problemi, il primo era quello che comunque la resa era molto bassa, ossia intorno al 20%, il secondo era che comunque risultava difficile la purificazione.

Tali problemi vennero risolti grazie a Lindsey nel 1987^[19], grazie alla formazione del tetrafenilporfirinogeno, come prodotto intermedio nella sintesi della tetrafenilporfirina, tramite boro tri-fluoruro (BF₃) oppure acido trifluoroacetico (TFA) isolando per la prima volta un intermedio di reazione il *tetrafenilporfirinogeno*, il quale reagendo con il 2,3-dicloro-6,6-diciano-1,4-benzochinone (DDQ) porta alla formazione della porfirina.

Il pirrolo reagisce con la Benzaldeide reversibilmente a temperatura ambiente, in condizioni di catalisi acida a formare il tetrafenilporfirinogeno, quindi la successiva aggiunta di un ossidante converte in maniera irreversibile il tetrafenilporfirinogeno in porfirina. Il vantaggio di tale metodo porta ad una resa più alta con la possibilità di avere una purificazione più semplice.

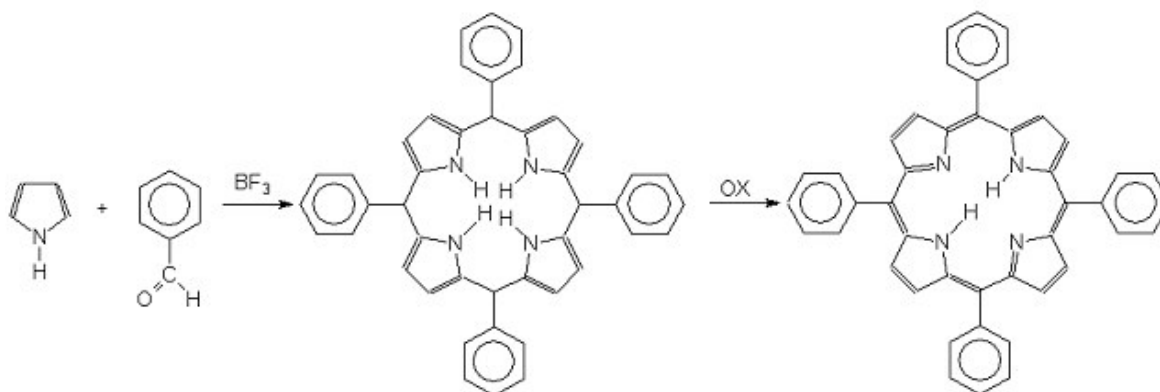


Figura 8: formazione del tetrafenilporfirinogeno e della tetrafenil porfirina.

Altro metodo per la sintesi di porfirine è stato quello proposto da Llama dove usando dei sali metallici ad alta valenza come ossidanti per esempio Vanadio (V), Titanio (VI) e Manganese (III) è possibile ossidare il tetrafenilporfirinogeno in tetrafenilporfirina attraverso un processo radicale [20].

2.2 Metodi di sintesi dei metallocoroli

Sono rappresentati da una classe di composti tetra ciclici aromatici la cui sub-unità è costituita, come nel caso delle porfirine, da un anello pirrolico, a differenza delle porfirine non tutti i pirroli sono legati tra di loro tramite ponti metilenici, ma due di loro risultano legati direttamente tra di loro l'anello base è la *corrina* (figura 9).

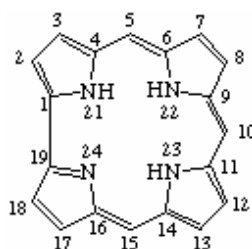


Figura 9: formula di struttura della corrina

Come le porfirine i coroli possono coordinare metalli di transizione, possono essere sintetizzate per reazione di condensazione della benzaldeide con il pirrolo in presenza di una miscela di acqua metanolo e acido cloridrico ottenendo un intermedio il *tetra-pirano* seguito da una successiva ossidazione per la chiusura dell'anello secondo la seguente reazione^[21].

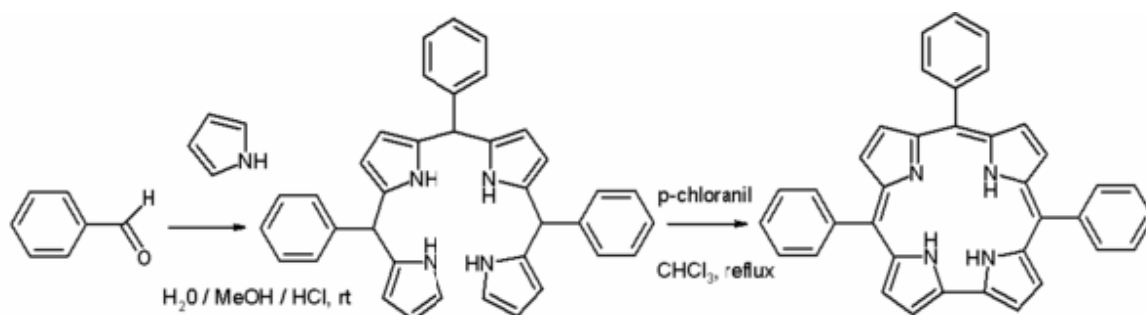


Figura 10: formazione del tetra-pirano e del corolo.

CAPITOLO 3

3 Modifica superficiale dei sensori

Esistono molte tecniche per ottenere film sottili di sostanze organiche, come per esempio evaporazione termica, lo sputtering [22], lo spraying [25], il painting, spin-coating[23, 24], elettro-deposizione[26, 27], anche il semplice adsorbimento passivo possiamo considerarlo come un metodo di modifica superficiale.

Attualmente la tecnica Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaefer è una delle poche che permette la manipolazione dei materiali a livello molecolare, perciò trova applicazione in molti campi dall'ottica lineare alle membrane, ai sensori (biosensori, sensori per gas).

I vantaggi di tale tecnica sono la possibilità di avere la massima variazione di parametri sia ottici che elettrici e l'orientamento preferenziale dei siti di interazione di adsorbimento dei gas, e quindi un miglioramento nella risposta e recupero del sensore.

Normalmente i film ottenuti con tali tecniche sono caratterizzati da un alta uniformità e omogeneità, uno spessore monomolecolare denso e ordinato.

3.1 Cenni storici sulla tecnica di deposizione Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaefer.

Benjamin Franklin nel 1774 fu il primo a dimostrare l'esistenza dei strati sottili; egli infatti osservò che una goccia di olio depositata su una superficie orizzontale di vetro o marmo restava circoscritta, mentre una goccia di olio depositata su una superficie acquosa si spandeva fino a formare uno strato invisibile Franklin eseguì per primo un esperimento scientifico sullo stagno di Chaphmam. Versando un cucchiaino da te pieno di olio sulla superficie dello stagno si accorse che per un'area abbastanza estesa (un acro) la rugosità della superficie dello stagno era diminuita, questo perché l'olio andava a spandersi sulla superficie stessa. [28]. Tale esperimento andò a stimolare in seguito l'interesse di altri scienziati come John Shields [29]

John Aitken, Lord Rayleigh [30, 31], e soprattutto l'interesse di Agnes Pockles e Hardy, che per la prima volta con un sistema rudimentale, mediante l'utilizzo di alcune barriere riuscì a misurare la tensione superficiale dell'olio depositato su una superficie acquosa [32, 33].

Nel 1917 Irving Langmuir (1881-1957) formulò per la prima volta i concetti teorici e sperimentali gettando le basi per la comprensione del comportamento superficiale di un film monomolecolare [34]. Egli sviluppò una bilancia capace di misurare la tensione superficiale di un acido grasso a catena lunga. Conoscendo la variazione della tensione superficiale e la natura chimica dell'acido grasso (costituito da una porzione idrofilica che poggiava sulla superficie dell'acqua, e da una porzione idrofobica che invece era situata sulla parte aerea) riuscì per la prima volta a calcolare l'area per molecola dell'acido grasso (che corrispondeva all'incirca a 20 \AA^2).

Sotto la guida di Langmuir, Katherine Blodgett (1898-1979) nel 1935 depositò per la prima volta un monostrato su un substrato solido, aprendo così la possibilità di depositare dei film sottili ordinati su substrati. [35, 36, 37]

Anche se tali tecniche di deposizioni sono nate principalmente per lo studio dei fenomeni delle interfasi, al giorno d'oggi l'interesse è spostato alla funzionalizzazione di superfici nel

campo della sensoristica e della bio-sensoristica. Tradizionalmente con tale tecnica sono stati preparati film di composti a basso molecolare come gli acidi grassi, questi film organici presentano una bassa stabilità meccanica, termica e chimica, che riduce la loro applicazione, un modo per superare questi ostacoli è fare uso di pellicole polimeriche, che migliora la termica, meccanica e chimica [38, 39, 40].

3.2 Cenni sulla tecnica di deposizione Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaefer.

3.2.1 La tensione superficiale

Generalmente indicata con γ è una particolare proprietà dei fluidi che opera lungo la superficie di separazione (interfaccia) tra il fluido stesso ed un materiale di un'altra natura, ad esempio un solido, un liquido un gas. Le azioni attrattive tra le molecole di un liquido (le forze di *coesione*) fanno sì che le molecole dello strato superficiale siano soggette ad una forza risultante non nulla che tende a farle spostare verso l'interno; esse pertanto tendono a sfuggire dalla superficie limite del liquido e di conseguenza questa tende ad assumere la estensione minima possibile (in assenza di altre forze, la superficie minima, è quella sferica).

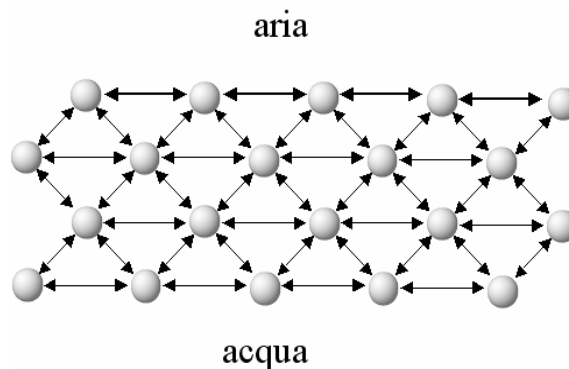


Figura 11: tensione superficiale nell'interfaccia aria-acqua

Le molecole sulla superficie possiedono quindi una energia potenziale superiore a quella delle molecole all'interno del liquido. L'effetto risultante di tale situazione è la presenza di energia libera sulla superficie, quindi la tensione superficiale può essere definita come la misura dell'energia di coesione presente sull'interfaccia, la sua unità di misura è il dynes / cm o mN / m.

Le molecole depositate con tali tecniche sono molecole di natura anfifilica, ossia costituite da una porzione idrofobica (insolubile in acqua) e una idrofilica (solubile in acqua).

La regione idrofobica apolare di solito risulta costituita da catene idrocarburiche, mentre la regione idrofilica polare di solito è costituita da un gruppo (-OH,-COOH,-NH₃⁺,-PO⁴⁻, (CH₂), NH₃⁺ ecc.).

Il comportamento delle molecole anfifiliche e la loro affinità per le due fasi è influenzata dalle proprietà fisiche e chimiche dei gruppi idrofilici e idrofobici.

Quando molecole anfifiliche sono depositate su una superficie acquosa, esse si dispongono sulla superficie dell'acqua secondo tre diverse configurazioni corrispondenti ad una condizione di minima energia "lollypop" in cui sono disposte una accanto all'altra con le teste immerse nell'acqua (a), "a micelle" secondo cui le molecole si vanno a disporre con le code apolari idrofobiche al centro e le teste idrofiliche polari verso l'esterno in contatto con l'acqua (b), "a vescicole" in cui si vanno a formare delle strutture chiuse approssimativamente di forma sferica a formare dei doppi strati di molecole anfifiliche. (c)

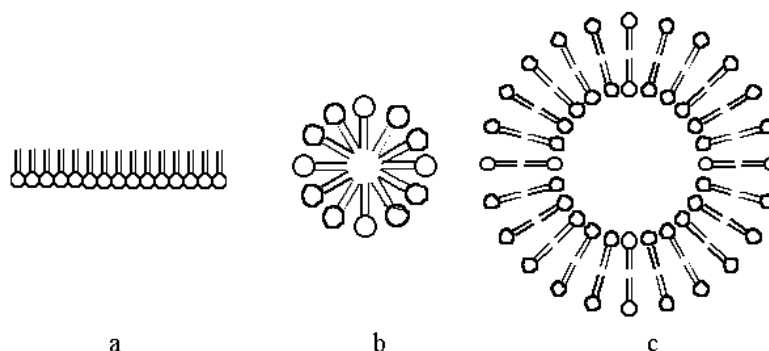


Figura 12: possibili disposizioni delle molecole anfifiliche sulla superficie dell'acqua a) lollypop, b) micelle, c) vescicole.

Quando una soluzione contenente molecole anfifiliche sono depositate tramite una micro siringa tipo Hamilton®, sulla superficie di una sub-fase, solitamente rappresentata da acqua ultrapura, la soluzione si propaga rapidamente a occupare tutta la superficie disponibile formando un monostrato, le interazioni tra le molecole in questo caso sono molto deboli dovute alla distanza, il monostrato può quindi essere considerato come un gas

bidimensionale, in queste condizioni, il monostrato ha scarso effetto sulla tensione superficiale dell' acqua. Se la superficie del monostrato viene ridotto tramite una barriera, le molecole cominciano a risentire tra loro l'effetto repulsivo questo effetto repulsivo è la pressione superficiale (Π) ed è data dalla seguente relazione.

$$\Pi = \gamma - \gamma_0$$

Dove γ_0 è la pressione superficiale della sub-fase pura, e γ è la pressione superficiale della sub-fase quando è depositato il monostrato [41, 42, 43].

Nel nostro caso la pressione superficiale è stata misurata mediante la *bandierina di Wilhelmy*, costituita da una lamina molto sottile di un materiale idrofilico come platino, quarzo, vetro, o carta da filtro, orientata perpendicolarmente e parzialmente immersa all' interfaccia ad un aria-liquido e collegata ad un tensiometro o una microbilancia dove è possibile monitorare in tempo reale la pressione superficiale direttamente in mN / m.

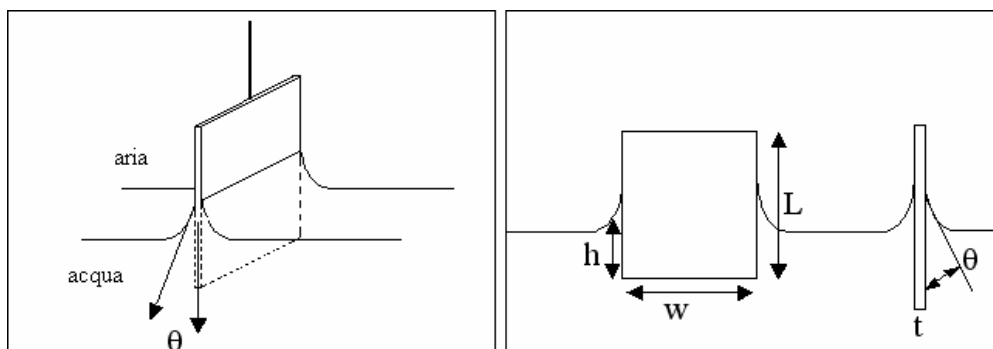


Figura 13: principio del metodo di Wilhelmy

Infatti, le forze che agiscono sulla bandierina sono quelle verso il basso, (gravità e la tensione superficiale) e verso l'alto come la galleggiabilità a causa della dislocazione di acqua, quindi per una bandierina avente rettangolare di dimensioni L, w, e t, la densità del

materiale ρ , immerso ad una profondità H in un liquido di densità L , la forza che agisce verso il basso F_0 , in assenza di un monostrato, sarà data dall'equazione:

$$F_0 = \rho_p g L w t + 2\gamma_0 (t + w) \cos\theta_0 - \rho_L g t w h$$

Dove g è la costante gravitazionale e θ_0 è l'angolo di contatto della liquidi sulla superficie della bandierina. Con una superficie coperta di monostrato, l'espressione della forza F_m , esercitata sulla bandierina soddisferà la seguente equazione:

$$F_m = \rho_p g L w t + 2\gamma (t + w) \cos\theta_m - \rho_L g t w h$$

dove θ sarà l'angolo di contatto del liquido coperto dal monostrato. La misura del cambiamento e la forza esercitata in presenza del monostrato su una piastra (h mantenuto costante), è legato al cambiamento e la tensione superficiale dalla seguente equazione:

$$\Delta F = F_m - F_0 = 2(t + w)(\gamma \cos\theta_m - \gamma_0 \cos\theta_0)$$

Se la bandierina è completamente immersa nel liquido l'angolo di contatto sarà uguale a zero, e se è abbastanza sottile, in modo che w molto maggiore di t il ΔF sarà espresso dalla seguente equazione:

$$\Delta F = 2w(\gamma - \gamma_0) = 2w\Delta\gamma$$

In questo caso la pressione superficiale sarà pari alla riduzione del liquido puro dalla tensione superficiale del film, è legato al cambiamento e la forza, F , dalla seguente equazione:

$$\pi = -\Delta\gamma = -\Delta F/2w$$

La tecnica LB-LS consiste nel depositare sulla superficie acquosa (solitamente rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità 12.8 M Ω /cm) di una vasca del KSV 5000, un volume di un composto organico in soluzione di cui è nota la concentrazione ed il peso molecolare (A di figura 8), dopo l'evaporazione del solvente, si va a comprimere la

superficie acquosa con delle barriere (B di figura 8), fino al raggiungimento dell'ordine superficiale (C di figura 8). Una volta raggiunto l'ordine superficiale, è possibile come dimostrato da Blodgett trasferire su substrato solido gli strati molecolari ordinati (D di figura 8). A secondo la rigidità, il monostrato, può essere trasferito su un substrato solido, per due vie diverse, nel caso di monostrati caratterizzati da bassa rigidità questo può essere trasferito con il metodo Langmuir-Blodgett, in cui il substrato viene fatto immergere ed emergere perpendicolarmente al monostrato secondo lo schema riportato in D di figura 14

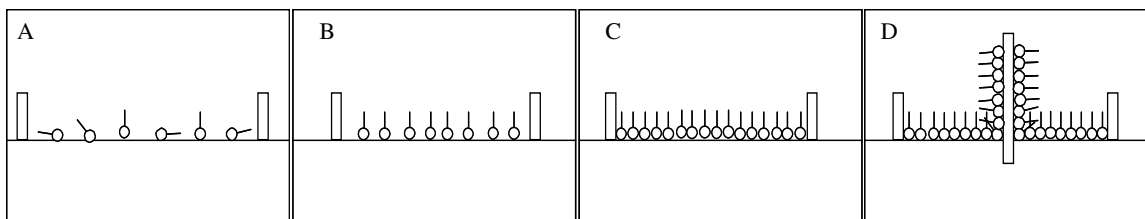


Figura 14: schema della tecnica Langmuir-Blodgett.

Con tale tecnica si possono ottenere diversi tipi di deposizioni ossia di tipo X quando le code idrofobiche sono orientate verso la superficie del substrato, di tipo Y quando le teste idrofiliche sono orientate verso la superficie del substrato e presentano un ordine tipo testa-testa, coda-coda. Mentre di tipo Z quando presentano la testa idrofilica verso la superficie del substrato

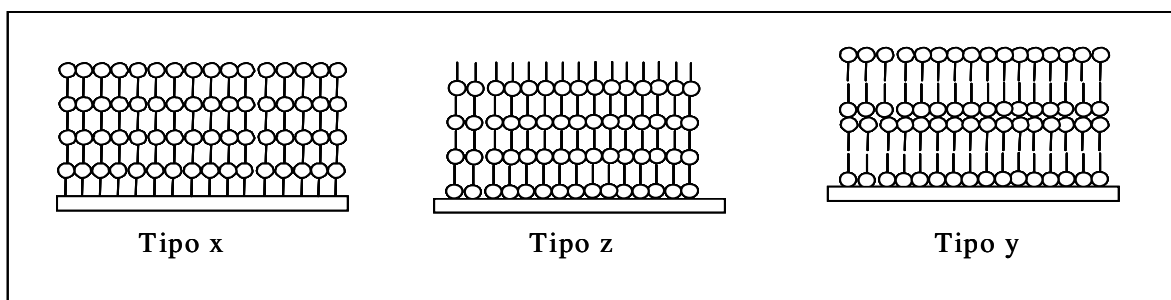


Figura 15: Tipo di deposizione ottenibile con la tecnica LB

Per monostrati che presentano (come nel caso dei polimeri) una maggiore rigidità, è possibile utilizzare il metodo LS_[44], in cui durante il *dipping* il substrato non è immerso

perpendicolarmente sulla superficie della sub-fase, ma in modo orizzontale, secondo lo schema rappresentato nella figura 16.

Con tale tecnica è possibile ottenere solo deposizioni di tipo X ossia con la coda idrofobica orientata verso la superficie del substrato.

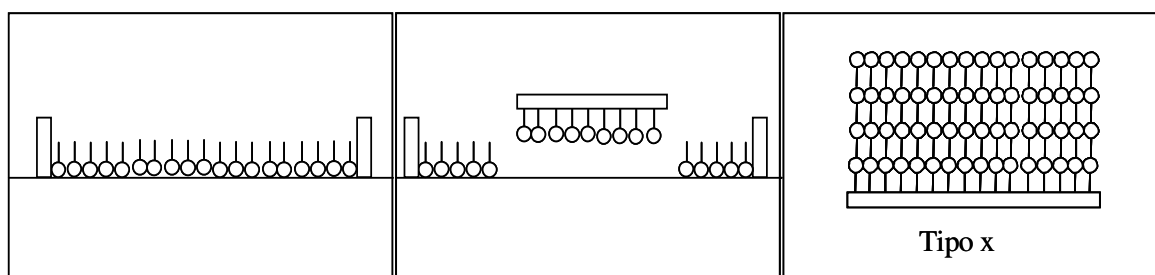


Figura 16: schema di deposizione e tipo di modifica superficiale ottenibile con la tecnica LS

3.2.2 π -A Isoterma di Compressione

Il metodo più efficace di monitorare l'andamento della compressione del *floating film* all'interfaccia aria-acqua, è registrarne l'*isoterma di compressione* pressione superficiale vs area per molecola (esempio riportato in figura 17), essa permette infatti di monitorare la pressione superficiale in funzione dell'area superficiale *target* caratteristica del massimo ordine superficiale molecolare del monostrato, è detta isoterma perché essa viene ottenuta a temperatura costante [45].

L'isoterma di compressione, come risulta evidente dall'esempio riportato in figura 17, può essere divisa in diverse regioni o tratti, caratteristici da una diversa morfologia del monostrato, all'inizio quando il composto organico è depositato sulla superficie della sub-fase, questo comincia a diffondere nell'interfaccia aria-acqua l'andamento della tensione superficiale procede parallelamente all'asse dell'ascisse, riportando un area per molecola molto alta, indice di un disordine molecolare superficiale che ricorda la fase gassosa (A,

figura 17) , in questo caso le molecole occupano una vasta area per molecola nel monostrato formato, le molecole difficilmente si sentono interazioni tra loro. La compressione graduale delle barriere, con una velocità prestabilita, determina all’inizio un piccolo incremento della pressione superficiale dovuto all’interazione repulsiva tra le molecole, che con il diminuire dell’area della superficie della sub-fase (B, figura 17) in questo caso si parla di fase liquida, in seguito per piccolissimi spostamenti delle barriere si ha un forte incremento della pressione superficiale, (C, figura 17), a questo punto il film diventa incompressibile, il monostrato e da considerarsi un “*cristallo bidimensionale*” ordinato, in cui la porzione idrofobica sarà rivolta verso la fase aerea, mentre la parte idrofilica verso la fase acquosa.

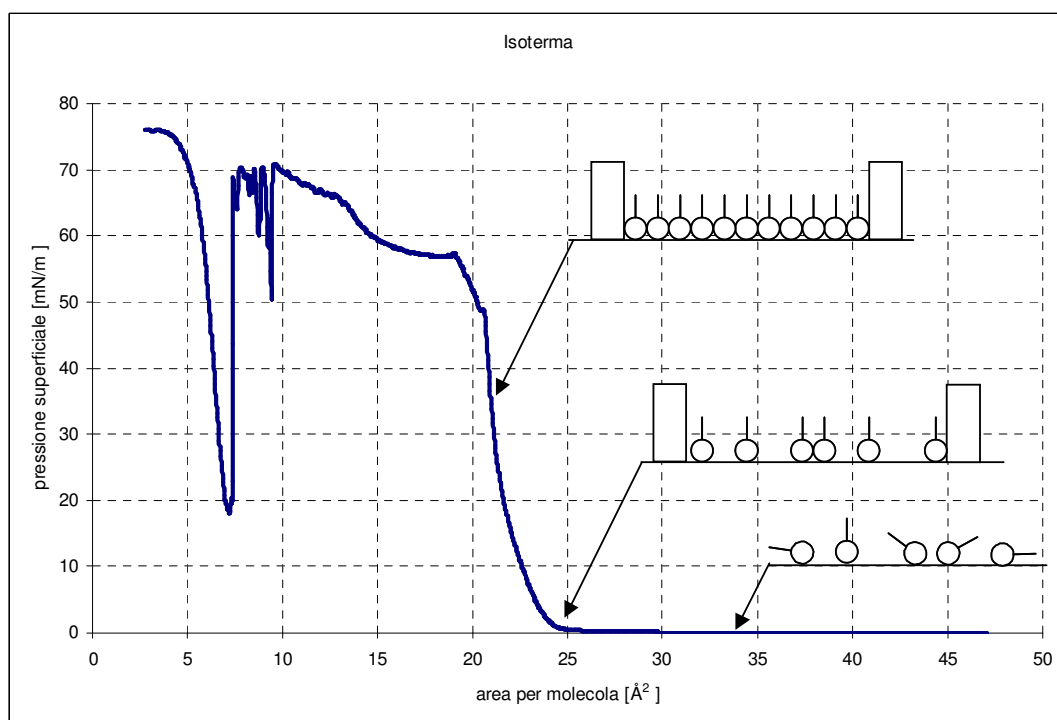


Figura 17: esempio di isoterma di compressione.

Comprimendo ancora la superficie si arriva alla situazione di collasso del film, in cui si ha una drastica diminuzione della pressione superficiale, dovuta alla distruzione del monostrato. I cambiamenti morfologici della superficie del monostrato possono essere facilmente monitorati tramite Microscopia all'angolo di Brewster, (BAM). [46, 47, 48]

Come sopra specificato, un importante parametro da tener presente per una buona deposizione, è l'area per molecola, infatti un area per molecola molto grande può essere caratteristica di un cattivo impaccamento molecolare. Quando si ha a che fare con un'area per molecola molto grande, per avere una deposizione omogenea, solitamente si vanno a preparare delle soluzioni di metalloporfirine e sostanze con forte attività superficiale [49].

La presenza di tali sostanze potrebbero in qualche modo ridurre la sensibilità dei sensori, per questo motivo sono state trovate condizioni adatte per la deposizione delle metalloporfirine senza l'ausilio di a.arachidico, il parametro preso in considerazione è stato il pH della sub-fase [50].

3.2.3 KSV 5000 System 3

Lo strumento utilizzato per la deposizione di film sottili organici con il metodo LB-LS è stato il KSV 5000 System 3 a doppia vasca realizzata in teflon termostate comunicanti che presentavano un'area totale di 40000 mm², l'utilizzo del teflon, è dovuto alla sua resistenza a diversi solventi organici e a soluzioni inorganiche ossidanti e aggressive, e quindi permette una pulizia abbastanza spinta. Caratteristica dello strumento è quello di poter comprimere la superficie e quindi il monostrato in maniera simmetrica grazie a due barriere che esercitano su di esso una sollecitazione uniforme, due bilancine (collegate ed interfacciate ad un software che permette di monitorare in tempo reale la tensione superficiale dello strato depositato sulla superficie della sub-fase), e due bandierine di Wilhelmy, semi immerse nella sub-fase costituite da un metallo nobile idrofilico come il platino.

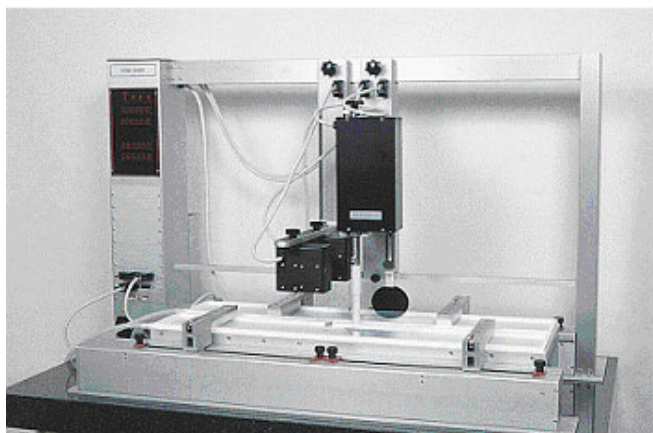


figura 18: KSV 5000

La qualità della sub-fase è molto importante e soprattutto non deve presentare impurezze, perché possono dare problemi con il surfattante, quindi tutte le sub-fasi sono state preparate con acqua ultrapura (resistività maggiore di $18,2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$); ottenuta tramite sistema Millipore®. Il menisco formato dalle sub-fasi sopra alla vaschetta deve essere convesso, in modo che le barriere possano comprimerne la superficie. Affinché il film ottenuto presenti una buona omogeneità, la pulizia è di fondamentale importanza, la vaschetta viene lavata in modo successivo con cloroformio, acetone, alcol etilico e come ultimo passaggio acqua ultrapura, dopo l'ultimo passaggio si riempiono le vasche, facendo attenzione che il menisco della sub-fase sia sempre convesso, si comprime la superficie controllando che la pressione rimanga a zero infatti un aumento di pressione a piccola distanza tra le barriere, significherebbe che la vaschetta non è pulita e si potrebbero trovare sulla superficie sostanze da eliminare, tramite una pompa aspirante si aspira la superficie, ripetendo l'intera operazione fino a quando comprimendo la superficie non si nota un incremento della pressione superficiale. Terminata la procedura di pulizia si distribuiscono le gocce della soluzione di cui dobbiamo ottenere il film aspettando che il solvente evapori completamente, e quindi si comincia a comprimere la superficie. La velocità di compressione delle barriere, è controllato via software, con cui è anche possibile conoscere

l'area per molecola corrispondente ad un dato valore della coordinata della barriera sulla base dei dati forniti al circa peso molecolare, concentrazione e volume della soluzione dispersa.

3.2.4 Trattamento dei substrati

Prima della deposizione, i substrati hanno subito una serie di lavaggi con acetone, cloroformio, etanolo, acqua ultrapura a $18.3 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$. Successivamente sono stati incubati in stufa per 30 minuti e poi tenuti 24 ore in ambiente saturo di un idrofobizzante rappresentato da l'esametil di-silazano (ALDRICH).

CAPITOLO 4

4 Deposizione delle Metalloporfirine e Metalloporrolo

4.1 Introduzione

Come accennato nel *paragrafo 3.2.1*, molecole che presentano una forte idrofobicità (code idrofobiche) potrebbero aggregarsi tra di loro, e quindi portare alla formazione di vere e proprie lacune e quindi un monostrato non omogeneo, tale situazione può essere monitorata grazie all'isoterma di compressione, quindi isoterma caratterizzata da una grande area per molecola può essere indice di forte idrofobicità e di conseguenza della formazione di un monostrato non ordinato, per ovviare a tale situazione solitamente si preparano delle miscele composte da porfirine e sostanze aventi una forte attività superficiale come per esempio acidi grassi come per esempio *acido arachidico* [51]. La presenza di tali sostanze però potrebbero interferire con eventuali interazione tra il sensore e la sostanza target, mascherandola o riducendola.

Per ovviare a tutto questo, sono state trovate condizioni adatte per la deposizione delle metalloporfirine senza l'ausilio di acido arachidico, ma tramite variazione del pH della sub-

fase [52], per questo motivo per ogni metalloporfirina, usate come matrice attiva, il parametro preso in considerazione è stato il pH della sub-fase [53].

I valori di pH presi in considerazione per la costruzione della isoterma adatta per le deposizione sono stati il primo a pH 6.00 ed il secondo a pH 8.00. La prima sub-fase era rappresentata da acqua ultrapura a $18.2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$, mentre per ottenere la sub-fase a pH 8.00 è stata preparata una soluzione di acqua ultrapura a $18.2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e potassio bicarbonato (KHCO_3).

4.2 Mn(L)TPP

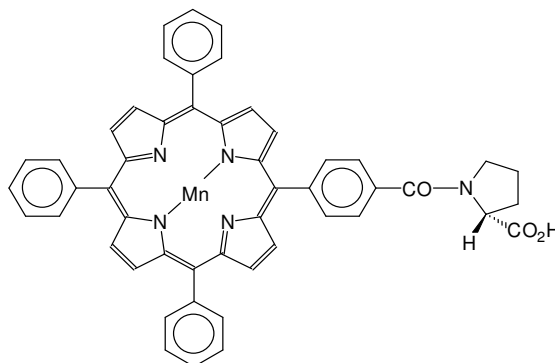


Figura 19: formula di struttura di Mn(L)TPP

4.2.1 Isoterma di compressione della soluzione Mn(L)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ a pH 6.00

3 mg di Mn(L)TPP P.M. 807, sono stati solubilizzati in 10 ml di cloroformio (ALDRICH), ottenendo una soluzione di 0.3 mg/ml.

20 μl della soluzione ottenuta, sono stati depositati tramite una micro-siringa tipo Hamilton® da 50 μl , sulla superficie di una vasca del KSV 5000, dove la sub-fase era rappresentata da acqua ultrapura di conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$, si sono attesi circa 15 minuti per l'evaporazione del solvente rappresentato da cloroformio e poi si è andato a comprimere la superficie della sub-fase tramite barriere in teflon® con una velocità pari di 10 mm/min fino al completo collasso del film di Mn(L)TPP, ottenendo in questo modo la seguente *isoterma di compressione* riportata in figura 20.

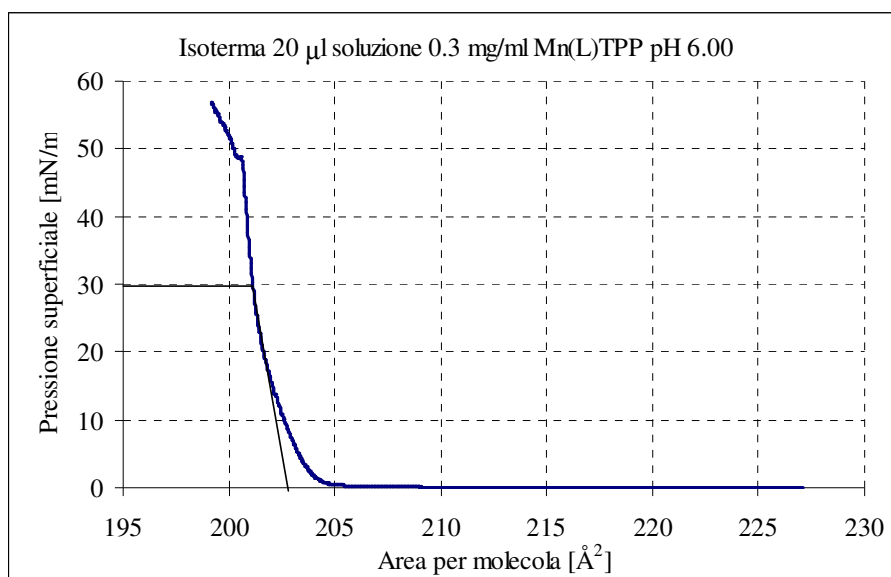


Figura 20: Isoterma di compressione della soluzione Mn(L)TPP con sub-fase a pH 6.00

L'isoterma di compressione ottenuta presentava un andamento tipico delle metalloporfirine [54], la curva pressione superficiale vs area per molecola risultava costituita da tre tratti distinti, il primo tratto si estendeva da $\pi = 0\text{mN/m}$ a $\pi = 10\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 500\AA^2 caratteristico di un disordine superficiale in cui le molecole probabilmente erano disposte sulla superficie della sub-fase occupando il massimo spazio disponibile, il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 20\text{mN/m}$ a $\pi = 50\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 200\AA^2 , l'ultimo tratto oltre 50mN/m corrispondeva ad un incremento dell' area per molecola oltre 300\AA^2 , caratteristica di un imminente collasso del film, ognuna di queste regioni distinte è caratterizzata da un diverso impaccamento molecolare. Il secondo tratto, corrispondente ad un valore una pressione superficiale target di circa 30 mN/m vs area per molecola di 203\AA^2 poteva essere indice di un probabile ordine superficiale molecolare. Dal grafico ottenuto si notava che l'area per molecola era molto grande (circa 210\AA^2), probabilmente dovuta alla forte idrofobicità dei

quattro residui fenilici che potrebbero portare ad una deposizione non omogenea, e quindi è stata ricavata un'ulteriore isoterma di compressione con sub-fase a pH 8.00

4.2.2 Isoterma di compressione della soluzione Mn(L)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e KHCO_3 a pH 8.00

20 μl di una soluzione di Mn(L)TPP concentrazione 0.3 mg/ml disciolta in cloroformio(ALDRICH), sono stati depositati sulla superficie dell'acquosa del KSV 5000 mediante una micro-siringa (Hamilton®). Dopo 15 minuti (tempo necessario per l'evaporazione del solvente), la superficie della sub-fase è stata compressa con una velocità delle barriere di 10 mm/min ottenendo la seguente *isoterma di compressione*.

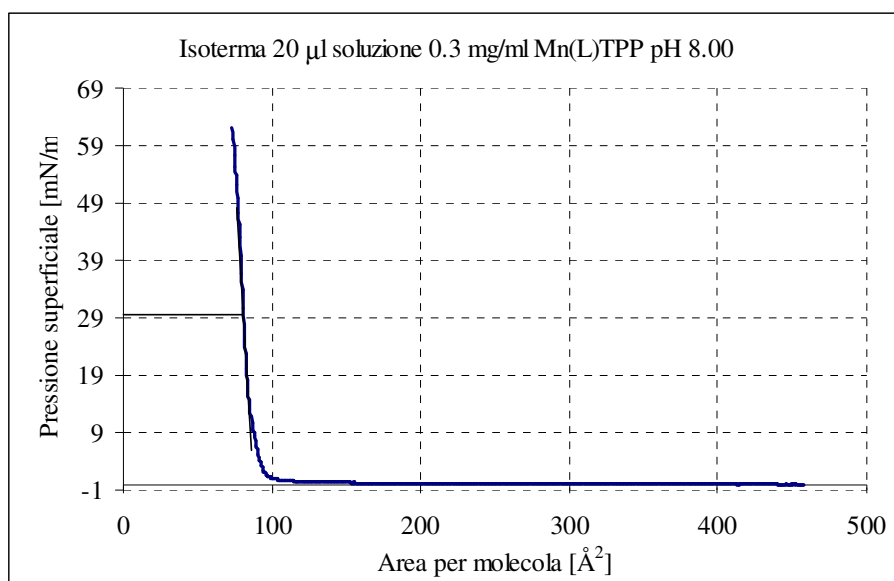


Figura 21: Isoterma di compressione della soluzione Mn(L)TPP con sub-fase a pH 8.00

L'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 21 presentava anch'essa un andamento tipico dei composti tetrapirrolici (metalloporfirine), la curva pressione superficiale *vs* area per molecola risultava costituita da tre tratti distinti, il primo tratto si estendeva da $\pi = 0\text{mN/m}$ a $\pi = 2\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola di oltre 600 \AA^2 , il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 5\text{mN/m}$ a $\pi = 25\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 150 \AA^2 , l'ultimo tratto oltre 30mN/m a 50 corrispondeva ad una diminuzione dell' area per molecola intorno 80 \AA^2 , caratteristica di un probabile ordine superficiale del film, ognuna di queste regioni distinte è caratterizzata da un diverso impaccamento molecolare. Il terzo tratto, corrispondente ad un valore una pressione superficiale target di circa 30 mN/m *vs* di area per molecola di 80 \AA^2 poteva essere indice di un ordine superficiale molecolare.

Dai grafici riportati in figura 20 e 21, risultava evidente un netto miglioramento a livello di area per molecola infatti l'isoterma di compressione ottenuta con la sub-fase a pH 8.00, presentava a parità di pressione superficiale, un'area per molecola più bassa (120\AA^2) rispetto a quella ottenuta a pH 6.00 con sub-fase acqua ultrapura (200\AA^2), dato che una bassa area per molecola è indice di un migliore omogeneità del film siamo andati a depositare con metodo LS un numero di strati pari ad una differenza di frequenza di circa 60.000 Hz .

Frequenza fondamentale(Hz)	Frequenza dopo deposizione(Hz)	ΔF (Hz)
19.997.720	19.938.168	59.552

Tabella 1: frequenze del quarzo durante la modifica superficiale

4.3 Zn(L)TPP

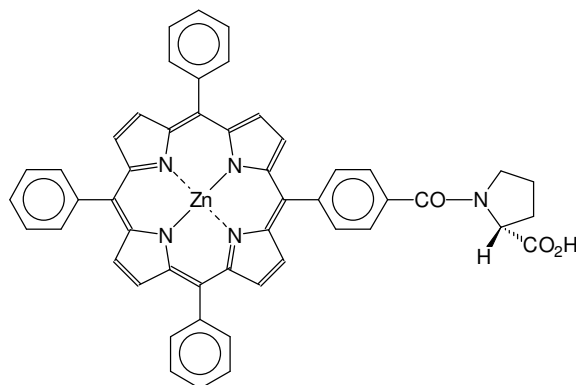


Figura 22: formula di struttura di Zn(L)TPP

Anche in questo caso come per la metalloporfirina presa prima in considerazione, Sono state effettuate due isoterme una con sub-fase pari a pH 6.00 e una a pH 8.00 La prima sub-fase era rappresentata da acqua ultrapura a $18.2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$, mentre la seconda era una soluzione di acqua ultrapura e KHCO_3 . Le condizioni per la costruzione delle isoterme sono state le seguenti.

4.3.1 Isoterma di compressione della soluzione Zn(L)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ a pH 6.00

2mg di Zn(L)TPP P.M. 818, sono stati solubilizzati in 10 ml di cloroformio(ALDRICH), ottenendo una soluzione di 0.2 mg/ml, 50 μl di tale soluzione, tramite una micro-siringa tipo Hamilton® da 50 μl , sono stati depositati sulla superficie di una vasca del KSV 5000, dove la sub-fase era rappresentata da acqua ultrapura di conducibilità $18.2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$, si è atteso per 15 minuti per l'evaporazione del solvente. La superficie della sub-fase è stata compressa

tramite due barriere in Teflon® con una velocità di barriere di 10 mm/min ottenendo la seguente isoterma di compressione. (figura 23)

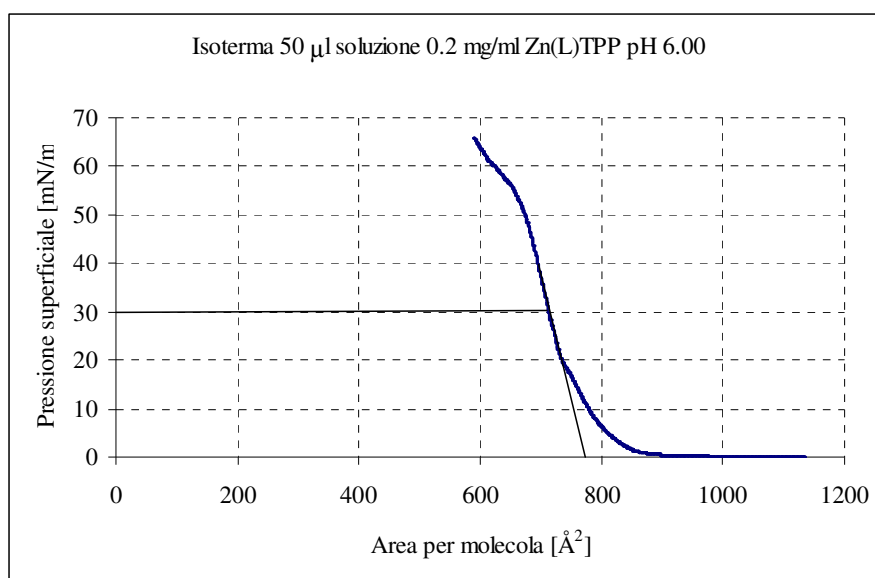


Figura 23: Isoterma di compressione della soluzione Zn(L)TPP con sub-fase a pH 6.00

L'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 23 presentava anche in questo caso un andamento tipico delle metalloporfirine, la curva pressione superficiale *vs* area per molecola risultava costituita da tre tratti distinti, il primo tratto si estendeva da $\pi = 0\text{mN/m}$ a $\pi = 18\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 1500\AA^2 , il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 20\text{mN/m}$ a $\pi = 50\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 800\AA^2 , l'ultimo tratto oltre 50mN/m presentava l'andamento caratteristico di un imminente collasso del film, ognuna di queste regioni distinte era caratterizzata da un diverso impaccamento molecolare. Il secondo tratto, corrispondente ad un valore una pressione superficiale target di circa 30mN/m *vs* area per molecola di quasi 800\AA^2 poteva essere indice di un ordine superficiale molecolare. Dal grafico ottenuto si

notava che l'area per molecola era molto grande (circa 800\AA^2), e quindi è stata ricavata un'ulteriore isoterma di compressione con sub-fase a pH 8.00

4.3.2 Isoterma di compressione della soluzione Zn(L)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e KHCO_3 a pH 8.00

Anche in questo caso è stata ricavata una isoterma con sub-fase a pH 8.00, per raffrontarla con l'isoterma ottenuta precedentemente a pH intorno a 6.00. Le condizioni con cui si è operato erano le stesse dell'isoterma ottenuta a pH 6.00

50 μl di una soluzione di Zn(L)TPP concentrazione 0.2 mg/ml disciolta in cloroformio (ALDRICH), sono stati depositati sulla superficie dell'acqua del KSV 5000 mediante una micro-siringa (Hamilton®), si è atteso 10 minuti per l'evaporazione del solvente e poi le barriere sono state compresse con una velocità di 10 mm/min

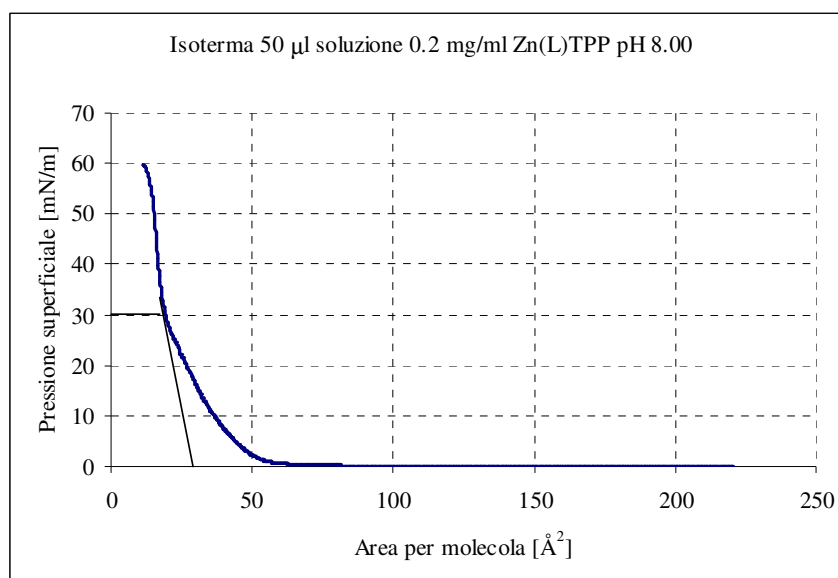


Figura 24: Isoterma di compressione della soluzione Zn(L)TPP con sub-fase a pH 8.00

L'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 24 presentava un andamento tipico delle metalloporfirine, la curva pressione superficiale vs area per molecola risultava costituita da quattro tratti distinti, il primo tratto si estendeva da $\pi = 0 \text{ mN/m}$ a $\pi = 3 \text{ mN/m}$ al

quale corrispondeva un area per molecola intorno di oltre 600 \AA^2 , il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 4\text{mN/m}$ a $\pi = 20\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 180 \AA^2 , il terzo si estendeva da $\pi = 25\text{mN/m}$ a $\pi = 60\text{mN/m}$ a cui corrispondeva un area per molecola di circa 70 \AA^2 , l'ultimo tratto oltre 60mN/m presentava l'andamento caratteristico di un imminente collasso del film. Il terzo tratto, corrispondente ad un valore una pressione superficiale target di circa 30 mN/m vs area per molecola di quasi 70 \AA^2 poteva essere indice di un ordine superficiale molecolare.

Dai grafici riportati in figura 23 e 24, risultava che a parità di pressione superficiale (30 mN/m) l'isoterma di compressione ottenuta con la sub-fase a pH 8.00 aveva un area per molecola più bassa (intorno a 70 \AA^2) rispetto all' isoterma ottenuta a pH 6.00 (intorno a 800 \AA^2). Con metodo LS sono stati depositati un numero di strati di Zn(L)TPP su un quarzo oscillante da 20 MHz fino ad ottenere un ΔF di circa 60.000 Hz

Frequenza fondamentale(Hz)	Frequenza dopo deposizione(Hz)	ΔF (Hz)
19.997.720	19.938.168	59.552

Tabella 2: frequenze del quarzo durante la modifica superficiale

4.4 Fe(4-NH₂Ph)TPP

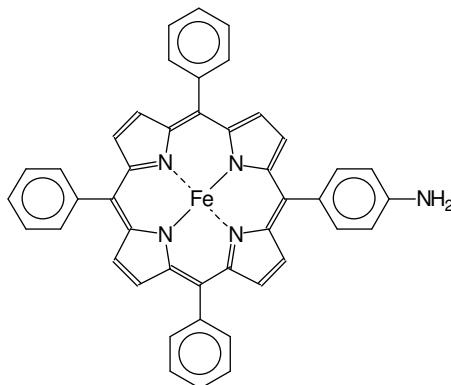


Figura 25: formula di struttura di Fe(4-NH₂Ph)TPP

Anche in questo caso sono state effettuate due isoterme, una a pH 6.00 in cui la sub-fase era rappresentata da acqua ultrapura a $18.2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$, e una con sub-fase a pH 8.00 in cui la sub-fase era rappresentata da acqua ultrapura a $18.2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e KHCO_3 . Le condizioni con cui si è operato sono state in entrambi i casi le seguenti,

4.4.1 Isoterma di compressione della soluzione Fe(4-NH₂Ph)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ a pH 6.00

20 μl di una soluzione di Fe(4-NH₂Ph)TPP P.M. 719, disciolta in cloroformio (ALDRICH), a concentrazione 0.3 mg/ml sono stati depositati tramite una micro-siringa tipo Hamilton® da 50 μl , sulla superficie di una vasca del KSV 5000, dove la sub-fase era rappresentata da acqua ultrapura di conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$, si è atteso 15 minuti per l'evaporazione del solvente rappresentato da cloroformio. La superficie della sub-fase è stata compressa tramite

barriere in teflon® con una velocità pari di 10 mm/min fino al completo collasso del film ottenendo in questo modo la seguente *isoterma di compressione* riportata in figura 26.

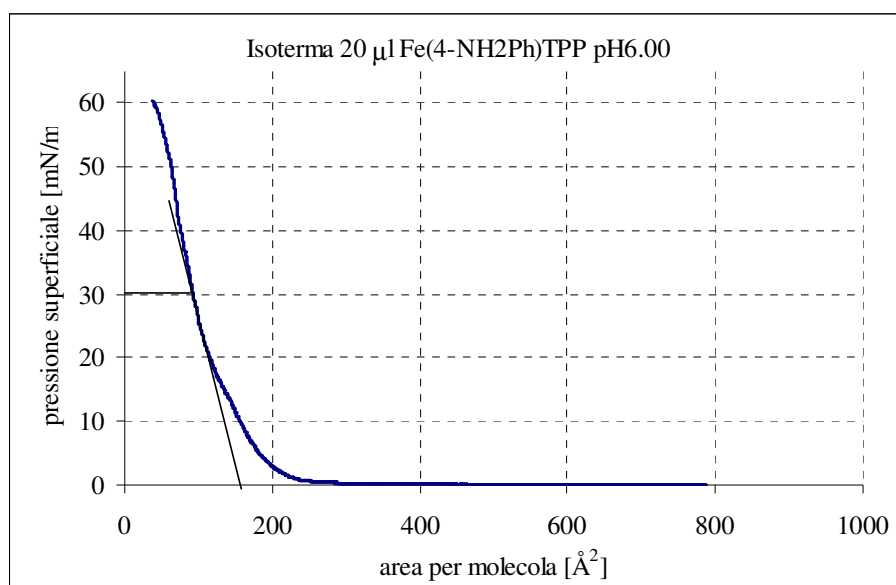


Figura 26: Isoterma di compressione della soluzione Fe(4-NH₂Ph)TPP con sub-fase a pH 6.00

L'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 26 presentava un andamento tipico delle metalloporfirine, la curva pressione superficiale vs area per molecola risultava costituita da tre importanti tratti distinti, il primo tratto si estendeva da $\pi = 0\text{mN/m}$ a $\pi = 2\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 800\AA^2 , il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 10\text{mN/m}$ a $\pi = 22\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 220\AA^2 , il terzo tratto da 25mN/m a 50mN/m a cui corrispondeva un area per molecola di circa 150\AA^2 , oltre si notava l'andamento di un imminente collasso del film, Il terzo tratto, corrispondente ad un valore una pressione superficiale target di circa 30mN/m vs area per molecola di quasi 150\AA^2 poteva essere indice di un ordine superficiale

molecolare, comunque per migliorare l'area per molecola e quindi l'omogeneità superficiale, è stata ricavata un'ulteriore isoterma di compressione con sub-fase a pH 8.00

4.4.2 Isoterma di compressione della soluzione Fe(4-NH₂Ph)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità 18 MΩ^{cm} e KHCO₃ a pH 8.00

20 µl di una soluzione di Fe(4-NH₂Ph)TPP P.M. 719, disciolta in cloroformio(ALDRICH), a concentrazione 0.3 mg/ml sono stati depositati sulla superficie dell'acqua del KSV 5000 mediante una micro-siringa tipo Hamilton® da 50 µl, si è atteso 10 minuti per l'evaporazione del solvente. Le barriere sono state compresse con una velocità di 10 mm/min

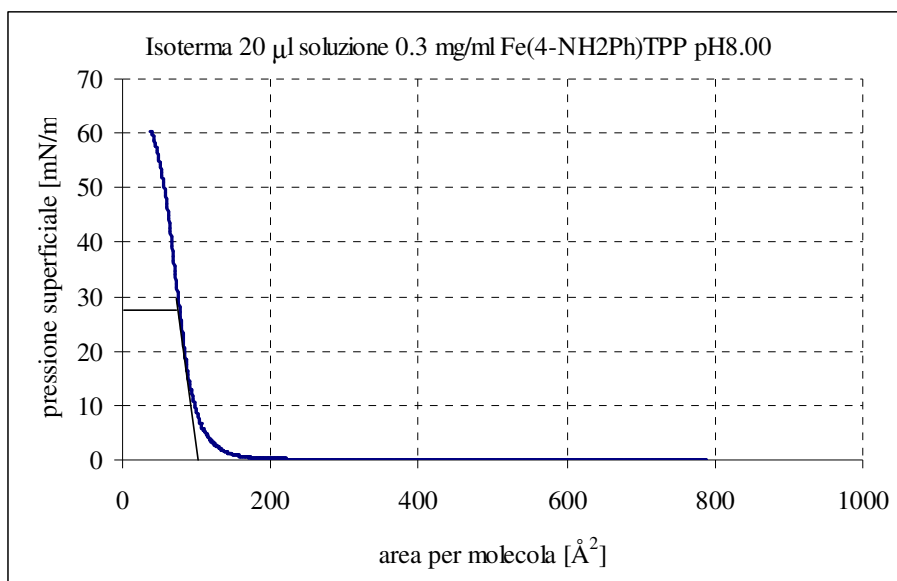


Figura 27: Isoterma di compressione della soluzione Fe(4-NH₂Ph)TPP con sub-fase a pH 8.00

Anche in questo caso a pH intorno a 8.00 si notava un miglioramento dell'area per molecola rispetto alla precedente ottenuta intorno a pH 6.00, infatti l'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 27 risultava interessante il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 15\text{mN/m}$ a $\pi = 40\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 100 \AA^2 , a differenza della precedente che cadeva intorno a 150 \AA^2 , quindi alla pressione superficiale target di circa 30 mN/m vs area per molecola di quasi 100 \AA^2 Con metodo LS sono stati depositati un numero di strati di $\text{Fe}(4\text{-NH}_2\text{Ph})\text{TPP}$ su un quarzo oscillante da 20 MHz fino ad ottenere un ΔF di circa 60.000 Hz

Frequenza fondamentale(Hz)	Frequenza dopo deposizione(Hz)	ΔF (Hz)
20.025.799	19.964.891	60.908

Tabella 3: frequenze del quarzo durante la modifica superficiale

4.5 MnTCP

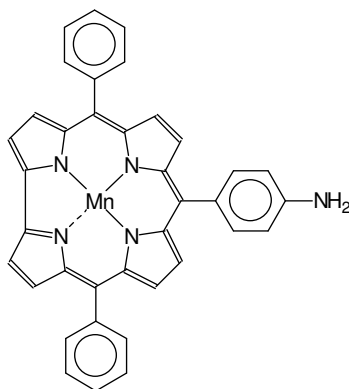


Figura 28: formula di struttura di MnTCP

Sono state ricavate due isoterme di compressione, una a pH 6.00 in cui la sub-fase era rappresentata da acqua ultrapura a $18.2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e una a pH 8.00 dove la sub-fase era rappresentata da una soluzione acquosa di acqua ultrapura a $18.2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e di KHCO_3

4.5.1 Isoterma di compressione della soluzione MnCTP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ a pH 6.00

2 mg di MnTCP P.M. 582, sono solubilizzati in 10 ml di cloroformio(ALDRICH) , ottenendo una soluzione di 0.2 mg/ml, 50 μl . di tale soluzione, sono stati depositati tramite micro-siringa da 50 μl tipo Hamilton® sulla superficie di una vasca del KSV 5000, si è atteso 15 minuti per l'evaporazione del solvente, e poi la superficie è stata compressa con una velocità di 10 mm/min ottenendo la seguente isoterma caratteristica per il MnCTP.

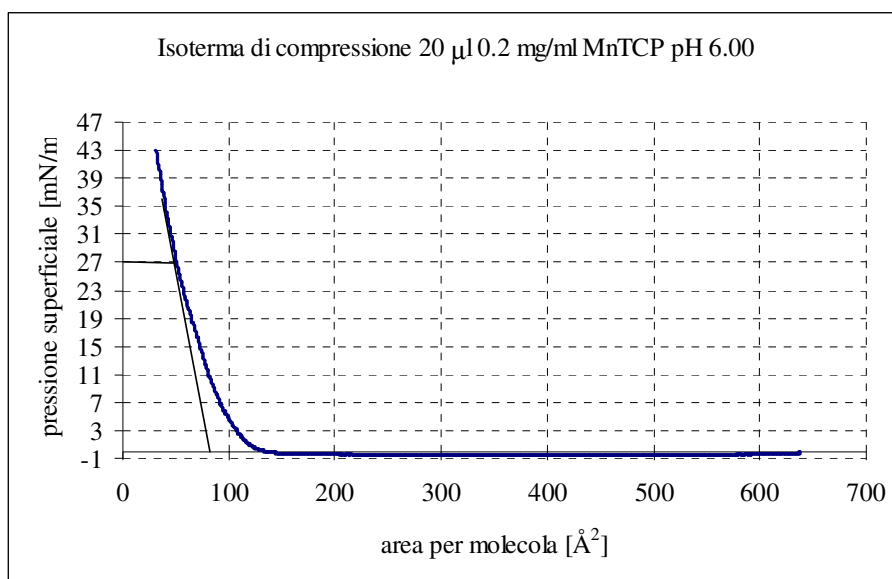


Figura 29: Isoterma di compressione della soluzione MnTCP con sub-fase a pH 6.00

L'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 29 presentava curva pressione superficiale vs area per molecola costituita da tre importanti tratti distinti, il primo tratto si estendeva da $\pi = 0\text{mN/m}$ a $\pi = 2\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 700\AA^2 , il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 3\text{mN/m}$ a $\pi = 20\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 120\AA^2 , il terzo tratto da 23mN/m a 43mN/m a cui corrispondeva un area per molecola di circa 80\AA^2 , Il terzo tratto, corrispondente ad un valore una pressione superficiale target di circa 27mN/m vs area per molecola di quasi 80\AA^2 poteva essere indice di un ordine superficiale molecolare, comunque per migliorare l'area per molecola e quindi l'omogeneità superficiale, è stata ricavata un'ulteriore isoterma di compressione con sub-fase a pH 8.00

4.5.2 Isoterma di compressione della soluzione MnTCP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e KHCO_3 a pH 8.00

20 μl . della soluzione a concentrazione 0.2 mg/ml, sono stati depositati tramite microsiringa da 50 μl (Hamilton®), sulla superficie di una vasca del KSV 5000 con sub-fase rappresentata da una soluzione acquosa formata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e KHCO_3 a pH 8.00, si è atteso 15 minuti per l'evaporazione del solvente, e poi la superficie è stata compressa con una velocità di 10 mm/min

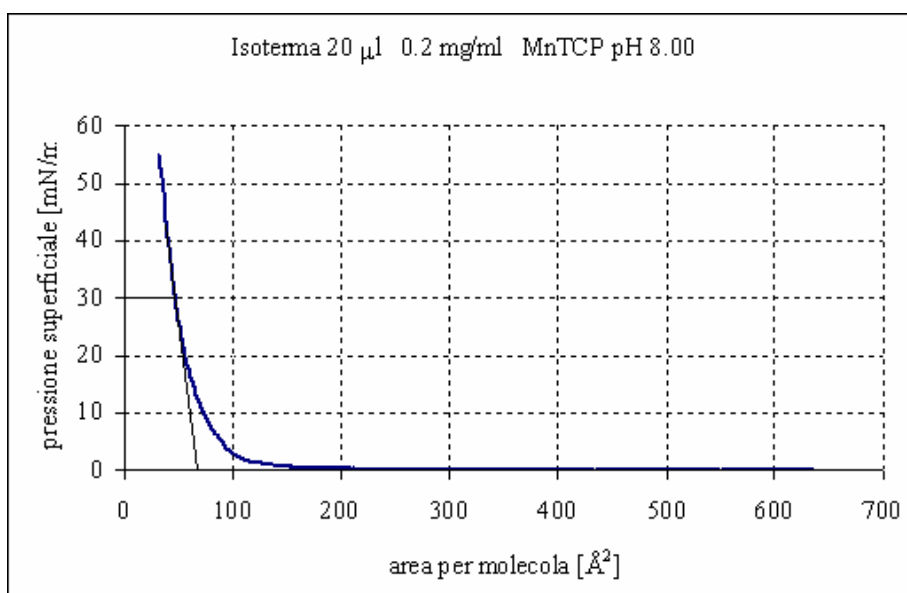


Figura 30: Isoterma di compressione della soluzione MnTCP con sub-fase a pH 8.00

In questo caso a pH intorno a 8.00 non si notava un miglioramento dell'area per molecola rispetto alla precedente ottenuta intorno a pH 6.00, infatti l'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 17 presentava un andamento tipico dei composti tetrapirrolici, ma il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 20 \text{ mN/m}$ a $\pi = 55 \text{ mN/m}$ corrispondeva

un area per molecola intorno a 60 \AA^2 , a differenza dell'isoterma a pH 6.00 in cui il tratto caratteristico dell'impaccamento del film corrispondeva intorno a 80 \AA^2 .

Quindi con sub-fase a pH 8.00 sono stati depositati con metodo LS un numero di strati di MnCTP su un quarzo oscillante da 20 MHz fino ad ottenere un ΔF di circa 60.000 Hz

Frequenza fondamentale(Hz)	Frequenza dopo deposizione(Hz)	ΔF (Hz)
19.986.221	19.924.050	62.171

Tabella 4: frequenze del quarzo durante la modifica superficiale

4.6 Mn (4-NH₂Ph)TPP

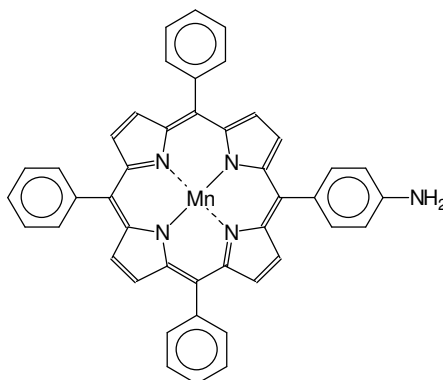


Figura 31: formula di struttura di Mn(4-NH₂Ph)TPP

Sono state effettuate due isoterme una a pH 6.00 e una con sub-fase a pH 8.00. La prima sub-fase era rappresentata da acqua ultrapura a $18.2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$, mentre la seconda era una soluzione di acqua ultrapura e KHCO_3 . Le condizioni con cui si è operato sono state in entrambi i casi le seguenti,

4.6.1 Isoterma di compressione della soluzione Mn(4-NH₂Ph)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ a pH 6.00

2 mg di Mn(4-NH₂Ph)TPP P.M. 718, sono stati solubilizzati in 10 ml di cloroformio (ALDRICH), ottenendo una soluzione di 0.2 mg/ml.

50 μl . di tale soluzione, sono depositati sulla superficie di una vasca del KSV 5000, si è atteso 15 minuti per l'evaporazione del solvente, e poi la superficie è stata compressa con una velocità di 10 mm/min ottenendo la seguente isoterma (figura 32)

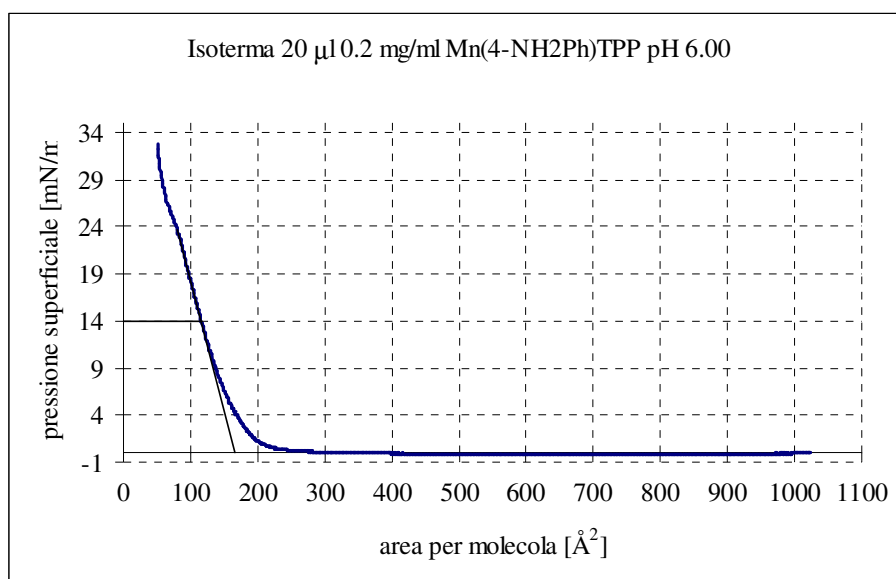


Figura 32: Isoterma di compressione della soluzione Mn (4-NH₂Ph)TPP con sub-fase a pH 6.00

L'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 32 presentava un andamento tipico delle metalloporfirine, la curva pressione superficiale vs area per molecola risultava costituita da tre importanti tratti distinti, il primo tratto si estendeva da $\pi = 0\text{mN/m}$ a $\pi = 2\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 1100\AA^2 , il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 3\text{mN/m}$ a $\pi = 8\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 210\AA^2 , il terzo tratto da 9mN/m a 24mN/m a cui corrispondeva un area per molecola di circa 150\AA^2 , il terzo tratto poteva essere indice di un ordine superficiale molecolare, comunque per migliorare l'area e quindi l'omogeneità superficiale, è stata ricavata un'ulteriore isoterma di compressione con sub-fase a pH 8.00

4.6.2 Isoterma di compressione della soluzione Mn(4-NH₂Ph)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità 18 M Ω ^{-cm} e KHCO₃ a pH 8.00

50 μ l della soluzione di Mn(4-NH₂Ph)TPP 0.2 mg/ml, sono depositati sulla superficie di una vasca del KSV 5000, si è atteso 15 minuti per l'evaporazione del solvente, e poi la superficie è stata compressa con una velocità di 10 mm/min. Si è ottenuta la seguente isoterma (figura 33)

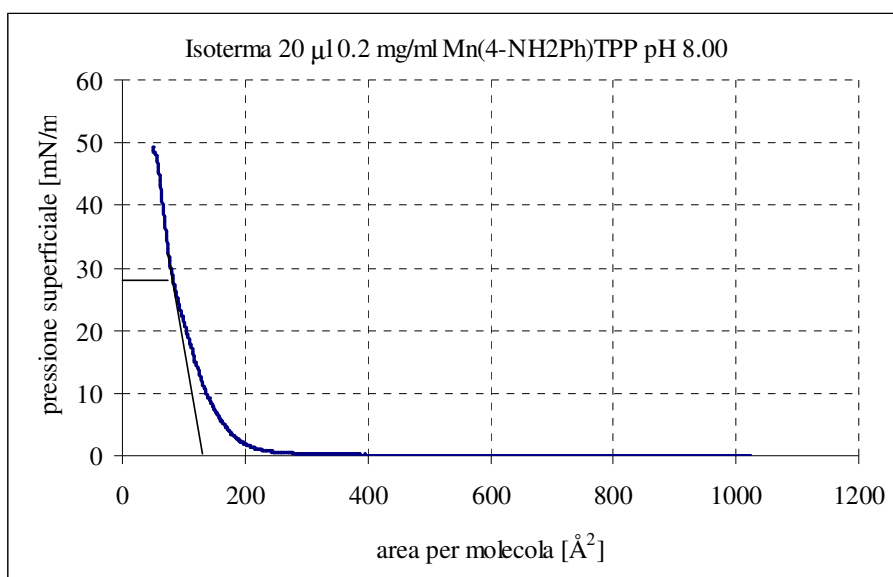


Figura 33: Isoterma di compressione della soluzione Mn (4-NH₂Ph)TPP con sub-fase a pH 8.00

L'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 33 presentava anch'essa un andamento tipico dei composti tetrapirrolici (metalloporfirine), la curva pressione superficiale vs area per molecola risultava costituita da tre tratti distinti, il primo tratto si estendeva da $\pi = 0$ mN/m a circa $\pi = 2$ mN/m al quale corrispondeva un area per molecola di oltre 1200 \AA^2 , il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 5$ mN/m a $\pi = 26$ mN/m al

quale corrispondeva un area per molecola intorno a 180 \AA^2 , l'ultimo tratto da 28 mN/m a 40 mN/m corrispondeva ad una diminuzione dell' area per molecola intorno 100 \AA^2 , caratteristica di un probabile ordine superficiale del film, Il terzo tratto, corrispondente ad un valore una pressione superficiale target di circa 30 mN/m vs di area per molecola di 100 \AA^2 poteva essere indice di un ordine superficiale molecolare.

Dai grafici riportati in figura 32 e 33, risultava evidente un netto miglioramento a livello di area per molecola infatti l'isoterma di compressione ottenuta con la sub-fase a pH 8.00, presentava a parità di pressione superficiale, un'area per molecola più bassa (100 \AA^2) rispetto a quella ottenuta a pH 6.00 con sub-fase acqua ultrapura (quasi 200 \AA^2), dato che una bassa area per molecola è indice di un migliore omogeneità del film siamo andati a depositare con metodo LS un numero di strati pari ad una differenza di frequenza di circa 60.000 Hz .

Frequenza fondamentale(Hz)	Frequenza dopo deposizione(Hz)	ΔF (Hz)
19.991.105	19.931.663	59.442

Tabella 5: frequenze del quarzo durante la modifica superficiale

4.7 Zn(+)/TPP

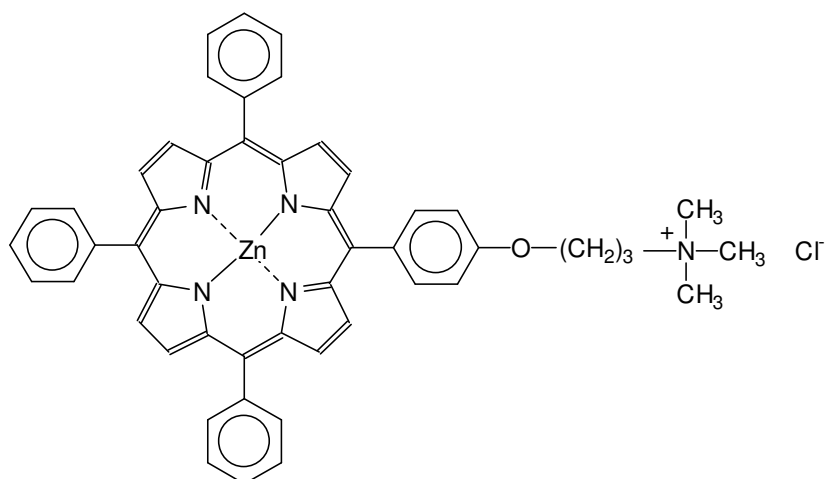


Figura 34: formula di struttura di Zn(+)/TPP

Sono state effettuate due isoterme una a pH 6.00 e una con sub-fase a pH 8.00. La prima sub-fase era rappresentata da acqua ultrapura a $18.2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$, mentre la seconda era una soluzione di acqua ultrapura e KHCO_3 . Le condizioni con cui si è operato sono state in entrambi i casi le seguenti.

4.7.1 Isoterma di compressione della soluzione Zn(+)/TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ a pH 6.00

1.3 mg di Zn-porfirina P.M. 828.92, sono disciolti in 10 ml di cloroformio (ALDRICH). 50 μl di tale soluzione sono stati depositati sulla superficie del KSV 5000 rappresentata da sub-fase di acqua ultrapura, si è atteso 10 minuti per l'evaporazione del solvente, e poi la superficie è stata compressa con una velocità di barriera di 10 mm/min ottenendo la seguente isoterma di compressione (figura 35).

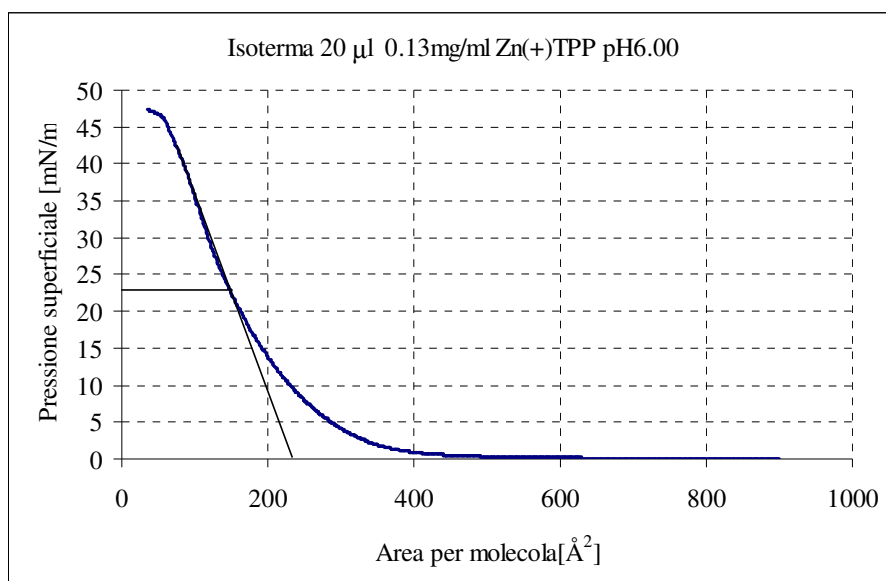


Figura 35: Isoterma di compressione della soluzione Zn(+)/TPP con sub-fase a pH 6.00

L'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 35 presentava un andamento tipico delle metalloporfirine, la curva pressione superficiale vs area per molecola risultava costituita da tre tratti distinti, il primo tratto si estendeva da $\pi = 0\text{mN/m}$ a $\pi = 2\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 900\AA^2 , il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 10\text{mN/m}$ a $\pi = 23\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 350\AA^2 , l'ultimo tratto da $\pi = 25\text{mN/m}$ a $\pi = 40\text{mN/m}$ corrispondeva un'area per molecola intorno a 200\AA^2 , tale tratto poteva essere indice di un ordine superficiale molecolare, ma comunque presentava un area per molecola era molto grande (circa 210\AA^2), che potrebbe portare ad una deposizione non omogenea, e quindi è stata ricavata un'ulteriore isoterma di compressione con sub-fase a pH 8.00

4.7.2 Isoterma di compressione della soluzione Zn(+)TPP con sub-fase rappresentata da acqua ultrapura a conducibilità $18 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$ e KHCO_3 a pH 8.00

50 μl della soluzione Zn(+)TPP 0,13mg/ml sono stati depositati sulla superficie del KSV 5000 rappresentata da acqua ultrapura e KHCO_3 a pH 8.00, si è atteso 10 minuti per l'evaporazione del solvente, e poi la superficie è stata compressa con una velocità di barriere di 10 mm/min ottenendo la seguente isoterma di compressione (figura 36).

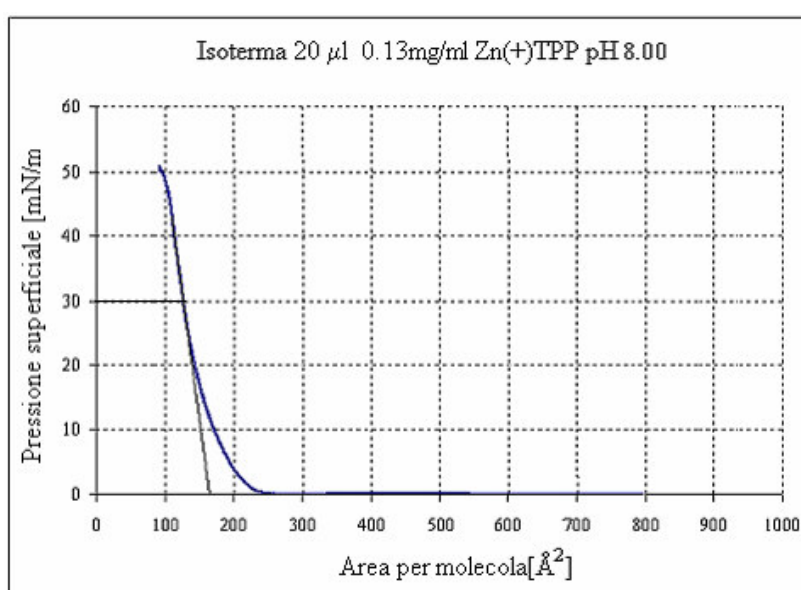


Figura 36: Isoterma di compressione della soluzione Mn(L)TPP con sub-fase a pH 8.00

L'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 36 presentava anch'essa un andamento tipico dei composti tetrapirrolici (metalloporfirine), ma non presentava un effettivo miglioramento a livello di area per molecola rispetto all'isoterma ottenuta nelle stesse condizioni ma a pH 6.00, nel terzo tratto della curva che si estendeva da $\pi = 20\text{mN/m}$ a circa $\pi = 40\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola di oltre 170 \AA^2 , corrispondeva ad una diminuzione dell' area per molecola, caratteristica di un probabile ordine superficiale del film, dato che una bassa area per molecola è indice di un migliore

omogeneità del film siamo andati a depositare con metodo LS un numero di strati pari ad una differenza di frequenza di circa 60.000 Hz.

Frequenza fondamentale(Hz)	Frequenza dopo deposizione(Hz)	ΔF (Hz)
20.017.422	19.954.930	62.490

Tabella 6: frequenze del quarzo durante la modifica superficiale

4.8 Conclusioni

Nel capitolo 4 sono state ricavate le varie isoterme di compressione delle metalloporfirine e del metalloporrolo, andando ad agire sul pH della sub-fase ottenendo un miglioramento dell'area per molecola, evitando in questo modo l'uso di con alta attività superficiale, che avrebbero sicuramente portato delle interferenze a livello di interazione dei composti tetrapirrolici con i vari analiti.

Successivamente sono stati modificati superficialmente dei trasduttori nano-gravimetrici rappresentati da quarzi oscillanti da 20 MHz, un numero di strati di metalloporfirine e metalloporroli fino ad ottenere una variazione di circa 60.000Hz rispetto alla frequenza fondamentale, questo per evitare eventuali differenze di frequenze dovute alla diversa quantità di matrice attiva depositata sulle varie superfici dei quarzi.

CAPITOLO 5

5 Preparazione dello strato poroso idrofobico

5.1 Introduzione

Il primo passaggio è stato quello di cercare tra tutti i monomeri che presentavano una certa idrofobicità, in più idoneo a subire contemporaneamente una polimerizzazione e un trasferimento via LB-LS su substrato solido. Da uno screening tra i vari monomeri commerciali è stato scelto il metil metacrilato (MMA).

5.2 Preparazione del monomero metil metacrilato

5ml di metil metacrilato >99% (ALDRICH) , sono stati eluiti su colonna di ossido di allumina basica per eliminare lo stabilizzante rappresentato dall'idrochinone.

5.3 Isoterma di compressione del metil metacrilato

10 μ l di una soluzione 0.3 mg/ml di metil metacrilato in cloroformio(ALDRICH), sono stati depositati mediante una micro-siringa (Hamilton®), sulla sub-fase (rappresentata da una soluzione 5M di NH₄S₂O₈ in acqua ultrapura a 18.2 M Ω cm⁻¹) del KSV 5000. Si è atteso 10 minuti per l'evaporazione del solvente, e poi la superficie è stata compressa con una velocità di 10mm/min. fino ad ottenere la seguente isoterma di compressione (figura 37).

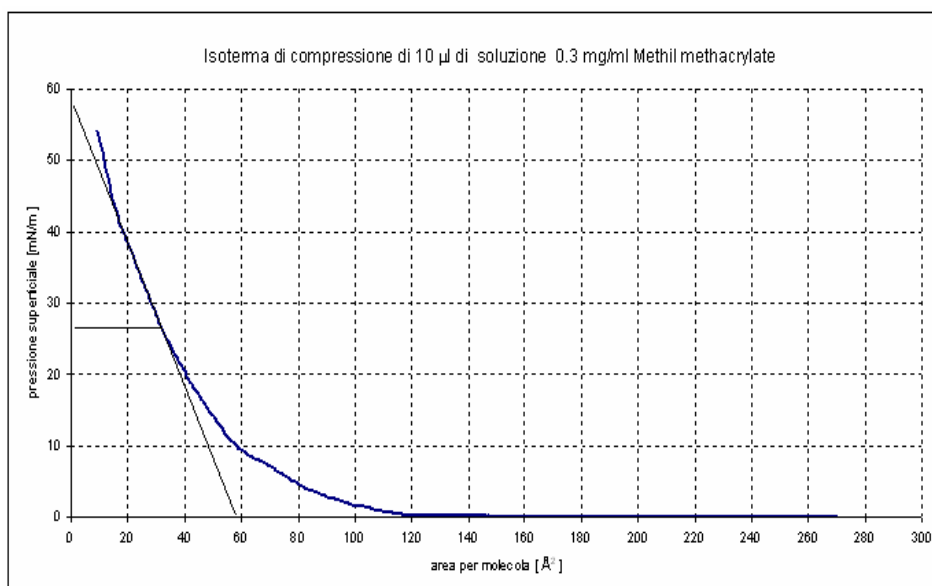


Figura 37: isoterma di compressione del metil metacrilato con la sub-fase rappresentata da ammonio persolfato.

L'isoterma di compressione mostrava chiaramente un innalzamento della pressione superficiale intorno ad un area per molecola di circa 60 \AA^2 a cui corrispondeva una pressione target di circa 30 mN/m.

L'isoterma di compressione ottenuta e riportata in figura 37 presentava un andamento tipico dei composti polimerici . [55 - 56]

La curva pressione superficiale vs area per molecola risultava costituita da tre importanti tratti distinti, il primo tratto si estendeva da $\pi = 0\text{mN/m}$ a $\pi = 1\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 300 \AA^2 , il secondo tratto della curva si estendeva da $\pi = 1\text{mN/m}$ a $\pi = 10\text{mN/m}$ al quale corrispondeva un area per molecola intorno a 120 \AA^2 , il terzo tratto da 11mN/m a 45mN/m a cui corrispondeva un area per molecola di circa 60 \AA^2 , il terzo tratto poteva essere indice di un ordine superficiale molecolare e quindi tale pressione è stata presa come target di deposizione.

Come substrati per la deposizione sia di metalloporfirine che per la deposizione del metil metacrilato sono state usate delle lamine di ossido di silicio. Prima della deposizione, i substrati hanno subito una serie di lavaggi con acetone, cloroformio, etanolo, acqua ultrapura a $18.3 \text{ M}\Omega\text{-cm}$. Successivamente sono stati incubati in stufa per 30 minuti e poi tenuti 24 ore in ambiente saturo di un idrofobizzante rappresentato da l'esametil di-silazano.

5.4 Isoterma di deposizione del metil metacrilato

Alla pressione target di 30mN/m sono stati depositati 26 strati di metil metacrilato su una superficie rappresentata da ossido di silicio su silicio. Nonostante la velocità del *dipper* in discesa e in risalita (0.5 mm/min), la percentuale di deposizione è risultata molto bassa (intorno al 40% di trasferimento del film), ciò è sicuramente dovuto alla rigidità del *monostrato* polimerico formatosi sulla superficie del KSV 5000.

Dato che con la tecnica LB si aveva un bassissimo trasferimento di polimero sul substrato, siamo andati a usare la tecnica LS, che risulta un buon metodo per film che presentano una elevata rigidità. Alla stessa pressione superficiale target usata per la tecnica LB, sono stati depositati 40 strati di polimero su un substrato di ossido di silicio. La superficie modificata ottenuta, è stata caratterizzata mediante tecnica interferometrica (Figura 38).

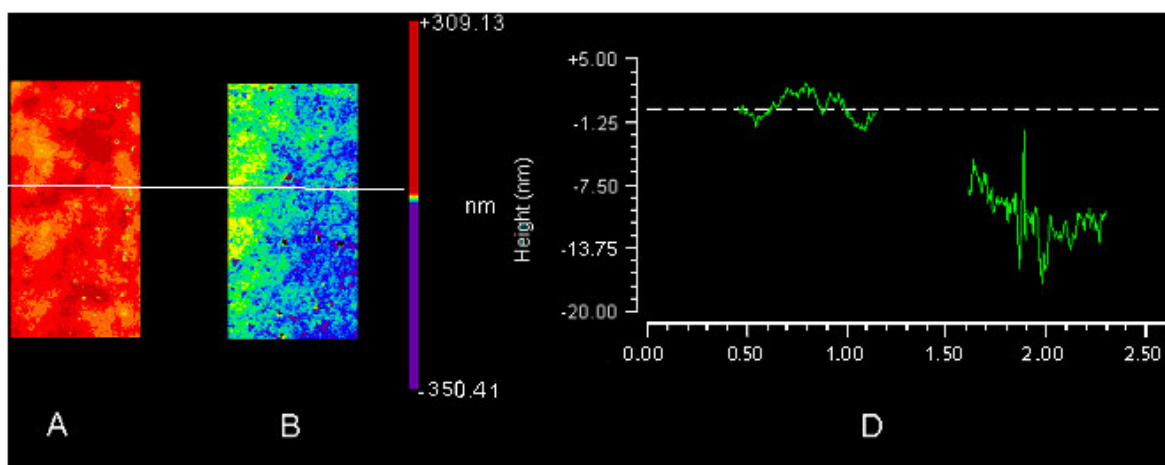


Figura 38: acquisizione interferometrica del substrato modificato con PMMA.

Dall'acquisizione interferometrica riportata in figura 38, risultavano evidenti due punti: il primo punto è l'avvenuta deposizione del PMMA sulla superficie del substrato (differenza tra la porzione di superficie pulita e la porzione di superficie modificata con PMMA). Il secondo punto è rappresentato dal valore dello spessore dei 40 strati PMMA che corrispondeva a circa 11 nm (D).

5.5 Deposizione del polimero contenente i pori

Il passaggio successivo è stato quello di provare a polimerizzare e depositare dei monostrati di una soluzione di metil metacrilato insieme ad una sostanza che dopo polimerizzazione potesse essere facilmente allontanata in modo da creare un sistema poroso. Tra i vari composti commerciali quello che rispondeva alle nostre esigenze è stato un fotoresist positivo tipo *Positiv Photo Coping Lacquer* (KONTAKT CHEMIE®), usato nel campo dell'elettronica per stampare circuiti. Caratteristica di tale prodotto è quella di poter essere

facilmente allontanato con una soluzione di KOH, degradazione tramite irradiazione con raggi UV.

5.5.1 Isoterma di compressione del fotoresist

10 ml di una soluzione 0.3 mg/ml di *Positiv Photo Coping Lacquer* disciolto in cloroformio(ALDRICH), è stato depositato mediante una micro-siringa (Hamilton®),sulla superficie (rappresentata da una soluzione 5M di ammonio per solfato) del KSV 5000. Dopo 15 minuti, tempo necessario per l'evaporazione del solvente, le barriere sono state compresse con una velocità di 10 mm/min, ottenendo la seguente isoterma di compressione (figura 39).

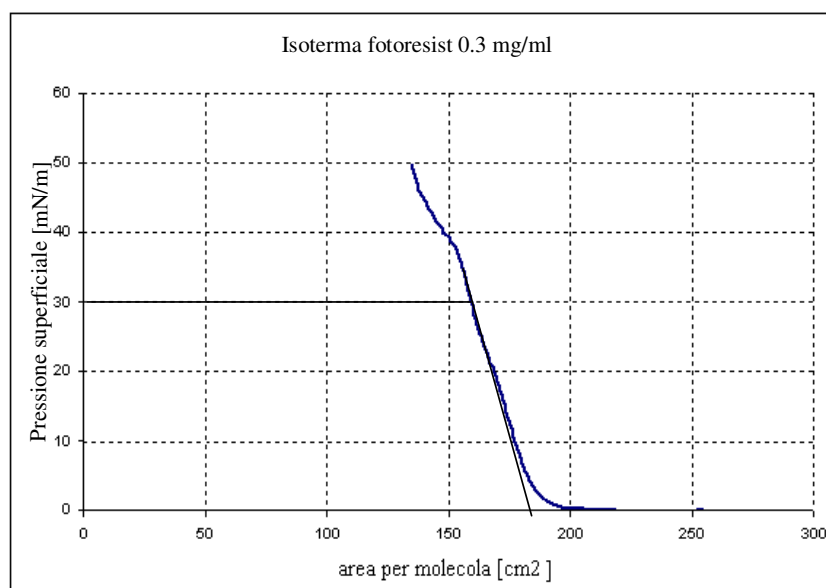


Figura 39: isoterma di compressione del fotoresist con la sub-fase rappresentata da ammonio persolfato.

In questo caso l'isoterma di compressione risulta falsata rispetto l'area per molecola, questo perché non avendo a disposizione il peso molecolare del fotoresist.

Il passaggio successivo è stato quello di ricavarci l'isoterma di compressione della soluzione di MMA e fotoresist.

5.5.2 Isoterma di compressione con sub-fase rappresentata da soluzione 1-2 V/V di MMA e fotoresist

20 μ l della soluzione ottenuta sono stati spruzzati sulla sub-fase, (rappresentata da una soluzione acquosa di $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5M) del KSV 5000. La superficie è stata compressa con una velocità di 10 mm/min. fino ad ottenere la seguente isoterma di compressione (figura 40).

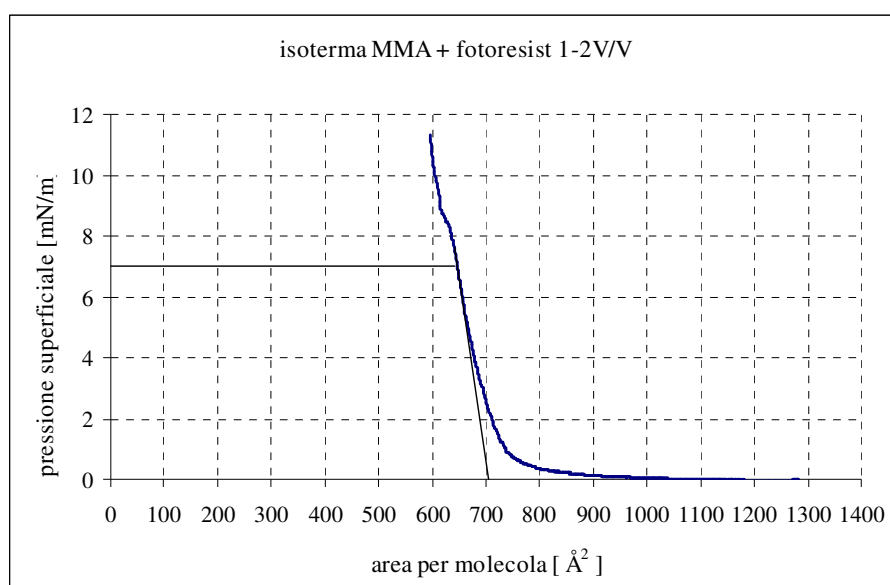


Figura 40: isoterma di compressione soluzione MMA-fotoresist

Alla pressione target di circa 7mN/m sono stati depositati 40 strati di PMMA e fotoresist con il metodo LS. Dopo la deposizione di ogni strato, il substrato è stato posto sotto una lampada UV (bromografo tipo UV-Belichtungsgerät 220V) per degradare il fotoresist. Successivamente il substrato è stato immerso in una soluzione 1M di KOH e poi lavato con acqua ultrapura. Al termine delle deposizioni il substrato ha subito una caratterizzazione superficiale mediante tecnica interferometrica.

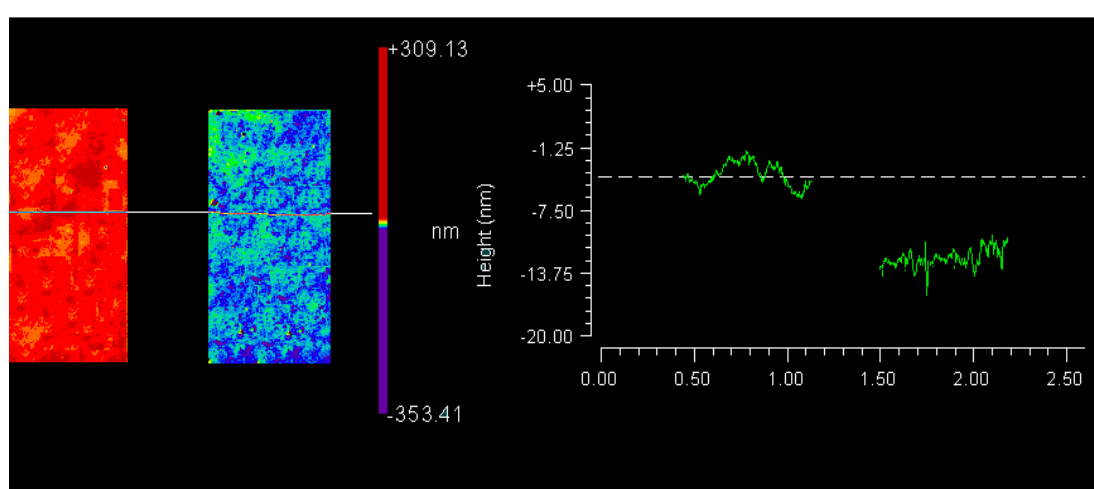


Figura 41: acquisizione interferometrica del substrato modificato con PMMA poroso.

Dalla acquisizione con tecnica interferometrica, non è stato possibile rilevare la presenza del sistema poroso, questo perché la sensibilità dello strumento era al di sotto del diametro dei pori, e quindi è stata fatta una scansione mediante tecnica di microscopia AFM (Figura 41).

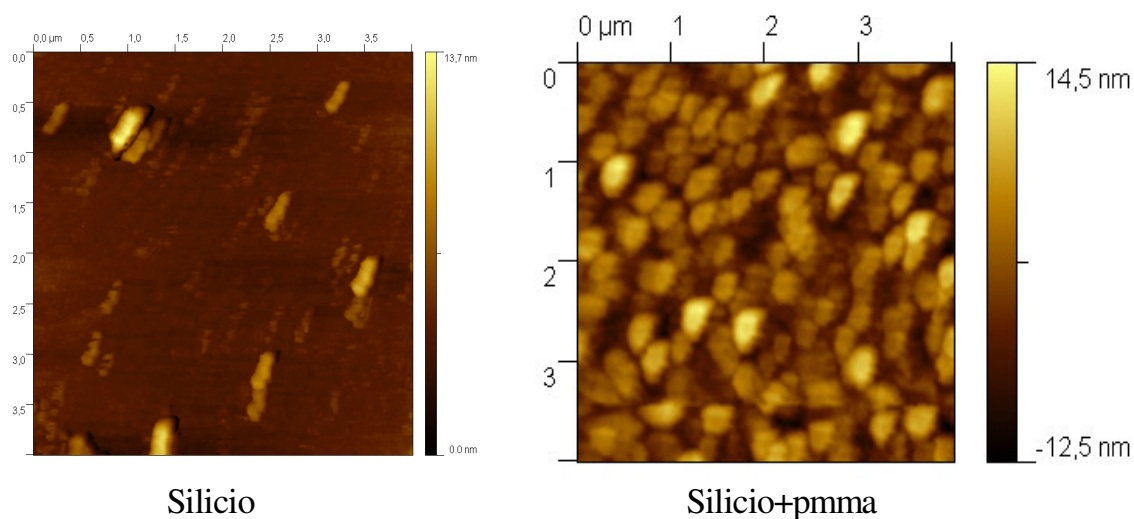


Figura 41: acquisizione del substrato con tecnica di microscopia AFM.

Dalla figura 41 risulta evidente, oltre alla differenza tra la parte depositata del substrato (Silicio+PMMA poroso) e quella pulita (silicio), l'esistenza di pori sulla parte depositata (Silicio + PMMA poroso), dovuti all'impronta lasciata dal fotoresist dopo la sua degradazione ed allontanamento.

5.5.3 Conclusioni

In questo capitolo è stato studiato e svolto il metodo di preparazione dello strato poroso idrofobico, tale metodo sarà in seguito usato per modificare superficialmente i sensori, per testare la completa eliminazione o comunque la minimizzazione dell'influenza dell'umidità nei sensori nano-gravimetrici.

CAPITOLO 6

6 Determinazione dell' influenza dell' umidità nei sensori

I sensori ottenuti, sono stati testati per determinare la loro sensibilità nei confronti dell'umidità prima e dopo la deposizione superficiale dello strato poroso di PMMA.

N°	Tipo di sensore
1	MnTCP
2	Zn(+) TPP
3	Mn(4-NH ₂ Ph)TPP
4	Zn(L)TPP
5	Fe(4-NH ₂ Ph)TPP
6	Mn(L)TPP

Tabella 7: tipo di sensore in cui si è testata l'umidità

Il gas usato sia per la pulizia dei sensori che per la diluizione del *sample* era azoto tecnico al 3% di umidità.

Sono state condotte due serie di dieci acquisizioni a diverse percentuali di umidità, come gas per la pulizia dei sensori è stato usato dell'azoto a 3% di umidità, mentre come *sample* è stato usato, nella prima serie dell'azoto con una percentuale di umidità pari al 40%, nella seconda serie dell'azoto con una percentuale di umidità pari a 80%.

Il passaggio successivo è stato quello di modificare superficialmente con 6 strati di PMMA poroso, tramite tecnica LS la superficie dei vari sensori precedentemente modificati con le metalloporfirine e di cui era nota la sensibilità nei confronti dell'umidità.

Dopo la modifica superficiale dei sensore con PMMA poroso, sono state fatte due serie di dieci acquisizioni ad una percentuale di umidità stabilita, nella prima serie dell'azoto con una percentuale di umidità pari al 40%, nella seconda serie dell'azoto con una percentuale di umidità pari a 80%. usando sempre come gas per il *cleaning* dei sensori azoto a 3% di umidità. Dai valori di ΔF ottenuti sono stati raggruppati secondo il tipo di sensore prima e dopo la modifica con PMMA poroso, ricavata una media. Le medie ottenute sono state riportate in un sistema di assi cartesiani secondo il tipo di sensore, e successivamente è stata ricavata la percentuale di variazione della frequenza e quindi della sensibilità del sensore in questione nei confronti dell'umidità.

Lo strumento usato per lo studio della sensibilità dei sensori sviluppati nei confronti dell'umidità è stato un sistema di sei trasduttori piezoelettrici situati in una celletta di misura mantenuta a temperatura costante, dove mediante un sistema costituito da un elettro-valvola ed una pompa, è stato possibile far confluire nella celletta di misura sia azoto da usare come *reference* per la pulizia dei sensori, che azoto arricchito di umidità a diversa percentuale.

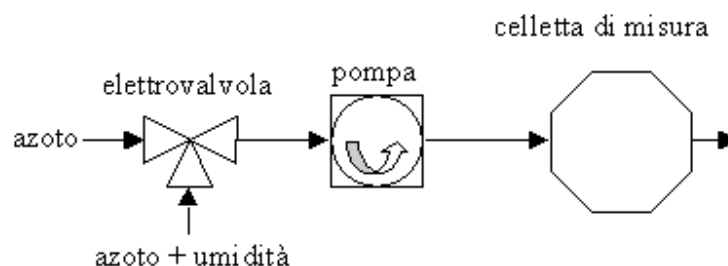


Figura 42: schema del sistema per lo studio della sensibilità dei sensori nei confronti dell'umidità.

Le condizioni fisiche con cui sono state condotte tutte le acquisizioni sono state le seguenti: La celletta di misura termostata a 30°C, Il tempo di pulizia e di misura dei sensori è stato di 7 minuti a flusso costante di 0.3 l/min..

6.1 Acquisizioni al 40% di umidità con sensori modificati superficialmente con PMMA poroso

Acquisizioni con 40% di umidità prima della modifica dei sensori con PMMA poroso						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	1224	678	889	1021	407	771
2	1144	630	820	985	415	709
3	1105	582	632	790	423	690
4	1155	621	790	734	364	551
5	1214	580	810	876	444	759
6	1134	582	860	890	390	692
7	1145	576	690	642	354	567
8	1208	626	640	524	313	634
9	1180	620	790	980	343	666
10	1156	555	854	678	245	876
Media acquisizioni	1166,5	605	777,5	812	369,8	691,5

Acquisizioni con 40% di umidità dopo la modifica dei sensori con PMMA poroso						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	573	460	431	536	329	303
2	494	432	404	498	305	287
3	626	485	401	491	305	285
4	512	488	432	512	327	327
5	547	429	444	530	338	176
6	494	388	414	507	324	352
7	616	447	406	528	347	272
8	535	495	424	506	315	170
9	420	433	414	555	327	376
10	550	360	430	560	320	347
Media acquisizioni	536,7	441,7	420	522,3	323,7	289,5

Tabella 8: acquisizioni al 40% di umidità con sensori prima e dopo modifica superficiale con PMMA

6.1.1 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)²⁺TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni con umidità al 40% del “sistema sensore” quarzo + Zn(+)²⁺TPP e del “sistema sensore” quarzo + Zn(+)²⁺TPP+PMMA poroso, riportate in tabella 8 sono state sviluppate nel grafico di figura 43.

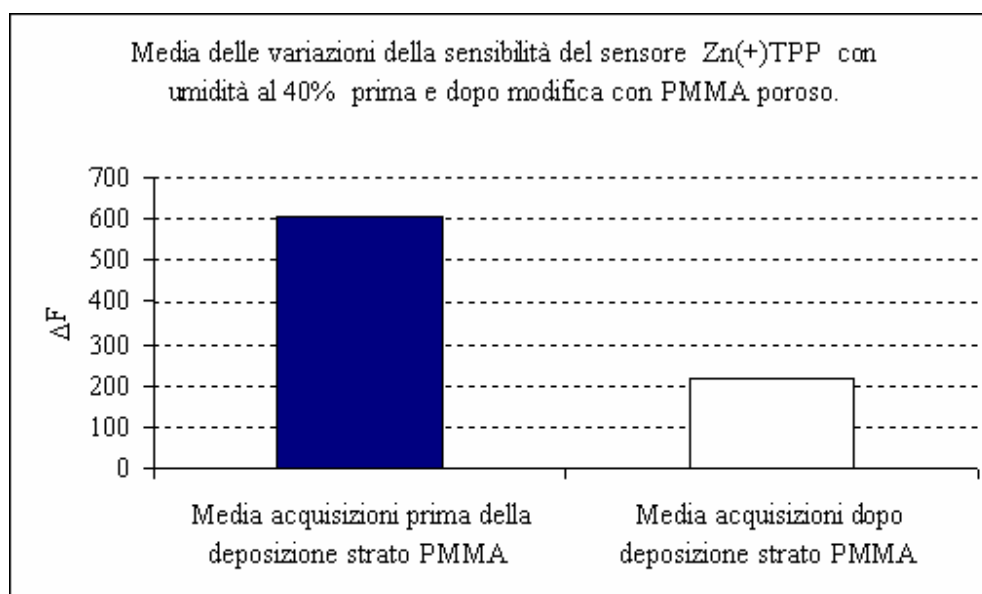


Figura 43: sensibilità del sensore Zn(+)²⁺TPP al 40% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Dal grafico riportato in figura 41, risultava evidente che, il “sistema sensore” quarzo + Zn(+)²⁺TPP presentava un certo grado di sensibilità all’umidità a causa dell’ interazione delle metalloporfirine con le molecole di acqua, dopo modifica superficiale con 6 strati di PMMA poroso, rispetto al “sistema sensore” quarzo + Zn(+)²⁺TPP, nel caso del 40% di umidità, il sistema quarzo + Zn(+)²⁺TPP + PMMA mostrava un decremento della sensibilità in percentuale pari a circa il 70% probabilmente perché, lo strato poroso idrofobico limitava

l'ingresso nei suoi pori delle molecole dell'acqua e quindi portava probabilmente ad una diminuzione dell'interazione molecola acqua metalloporfirina .

6.1.2 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 8 sono state riportate in un sistema di assi cartesiane nel grafico di figura 44.

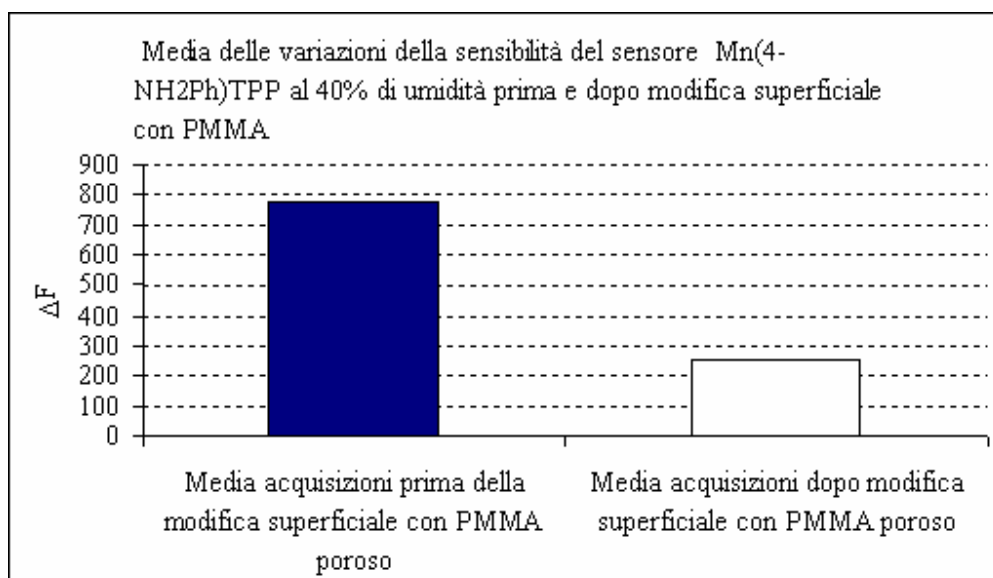


Figura 44: sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP) al 40% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Nel caso del sensore modificato con Mn(4-NH₂Ph)TPP) modificato superficialmente con PMMA poroso, si notava un evidente un decremento del 67% della sensibilità nei confronti

dell'umidità nei confronti dello stesso sensore quando questo non era modificato superficialmente con PMMA.

6.1.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 8 sono state riportate nel grafico di figura 45.

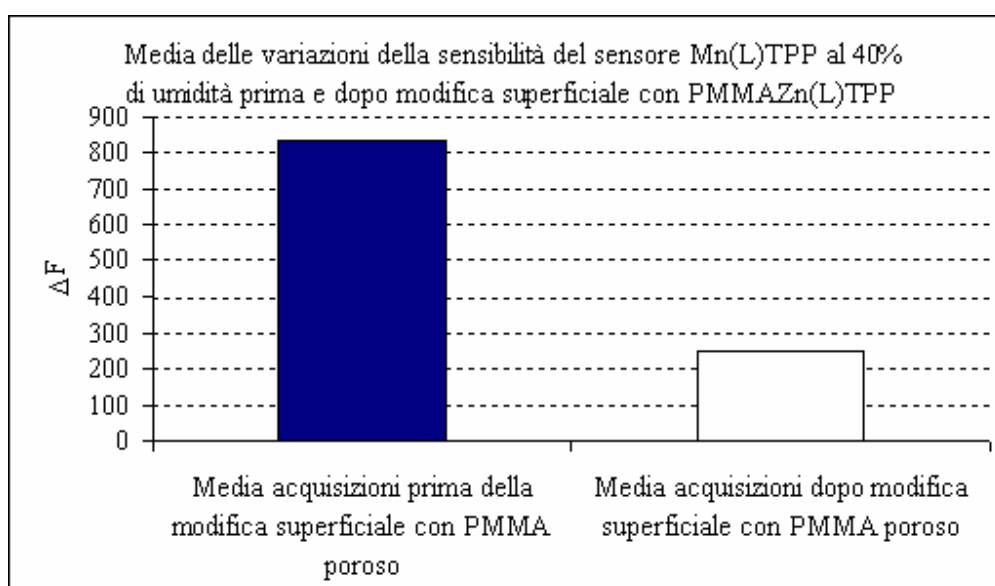


Figura 45: sensibilità del sensore Mn(L)TPP al 40% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Anche in questo caso, risultava evidente dal grafico riportato nella figura precedente che, la modifica con una strato di PMMA poroso del sensore Mn(L)TPP, portava ad una diminuzione della sensibilità nei confronti dell'umidità, infatti al 40% di umidità si notava un decremento del 65% rispetto allo stesso sensore senza modifica superficiale.

6.1.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 8 sono state riportate graficamente nel grafico di figura 46.

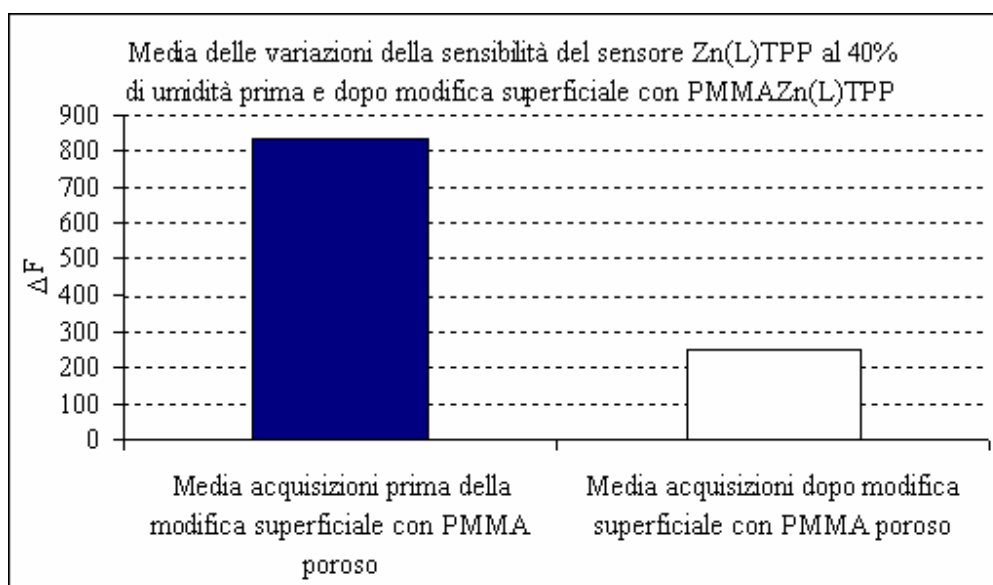


Figura 46: sensibilità del sensore Zn(L)TPP al 40% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Nel caso del sensore Zn(L)TPP la modifica superficiale con una strato di PMMA poroso portava ad un decremento di circa il 70% nei confronti dell'azoto arricchito al 40% di umidità rispetto allo stesso sensore non modificato superficialmente con PMMA poroso.

6.1.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 8 sono state riportate graficamente in un sistema di assi cartesiani nel grafico di figura 47.

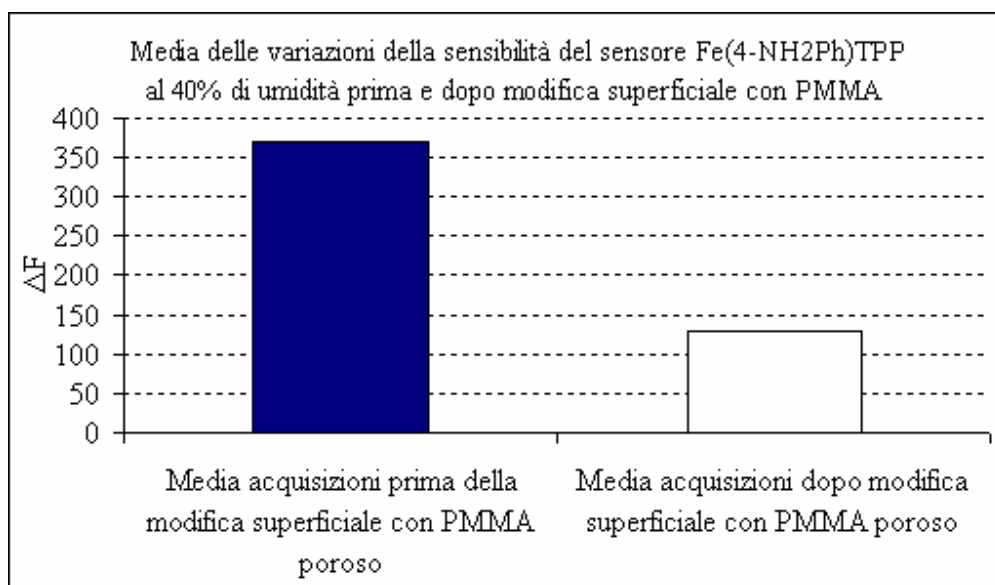


Figura 47: sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP al 40% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Come risulta evidente dal grafico riportato nella figura precedente al 40% di umidità, nel caso del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato con PMMA si aveva un abbattimento di circa il 65% della sensibilità nei confronti dell'umidità rispetto allo stesso sensore non modificato.

6.1.6 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 8 sono state riportate graficamente nel grafico di figura 48.

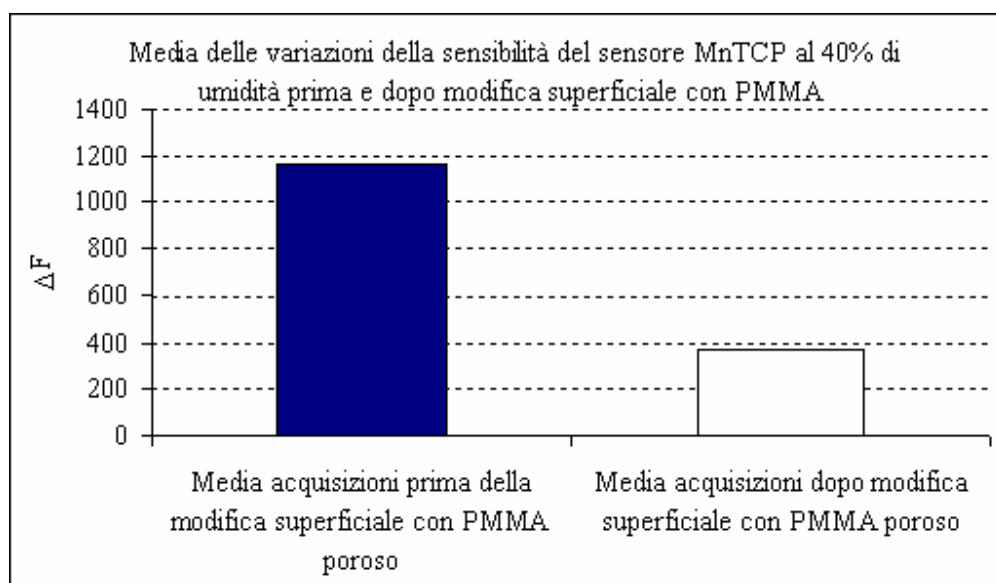


Figura 48: sensibilità del sensore MnTCP al 40% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

La modifica superficiale del sistema sensore MnTCP con PMMA poroso, portava ad un decremento di circa il 69% della sensibilità nei confronti dell'umidità rispetto al sensore non modificato superficialmente con PMMA poroso, quando questa risulta essere al 40%.

6.2 Acquisizioni al 80% di umidità con sensori modificati superficialmente con PMMA poroso

Sono state fatte una serie di dieci acquisizioni ad una percentuale di umidità stabilita, gas per la pulizia dei sensori è stato usato dell'azoto a 3% di umidità, mentre come *sample* è stato usato dell'azoto con una percentuale pari a 80% ΔF ottenuti sono riportati in tabella 9.

Acquisizioni con 80% di umidità prima della modifica dei sensori con PMMA poroso						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+) TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph) TPP	ΔF Zn(L) TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph) TPP	ΔF Mn(L) TPP
1	1777	1084	1540	2025	700	1192
2	2003	992	1444	2073	671	1163
3	2084	1100	1401	2353	625	1168
4	1888	1014	1317	2000	480	1132
5	1990	1028	1444	1855	643	1173
6	1677	1005	1369	2281	677	1192
7	1885	973	1160	2137	526	1171
8	1725	1027	1355	1959	606	1151
9	1995	984	1155	2304	479	1188
10	1400	1010	1393	2114	568	1133
Media acquisizioni	1842,4	1021,7	1357,8	2110,1	597,5	1166,3

Acquisizioni con 80% di umidità dopo la modifica dei sensori con PMMA poroso						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+) TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph) TPP	ΔF Zn(L) TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph) TPP	ΔF Mn(L) TPP
1	1255	786	1037	1254	256	998
2	1175	719	976	1366	280	945
3	1240	714	963	1086	340	938
4	1222	726	1014	1142	279	967
5	1186	753	974	831	256	931
6	1211	713	956	1078	340	986
7	1162	729	1027	1214	327	949
8	1111	777	973	1126	348	993
9	1228	749	1010	1014	322	935
10	1167	793	990	1158	325	1003
Media acquisizioni	1195,7	745,9	992	1126,9	307,3	964,5

Tabella 9: acquisizioni al 80% di umidità con sensori prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Anche per le acquisizioni ottenute a 80% di umidità, i vari ΔF sono stati raggruppati per sensori prima e dopo le deposizione di PMMA poroso, ricavate le varie medie. Le medie ottenute sono state riportate *graficamente* secondo il tipo di sensore, ricavata la percentuale di variazione della frequenza, e quindi la sensibilità del sensore in questione nei confronti dell'umidità.

6.2.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

Sono state ricavate le medie delle acquisizioni del sensore MnTCP prima e dopo la modifica superficiale con PMMA poroso, (tabella 9) le medie sono state riportate graficamente in figura 49.

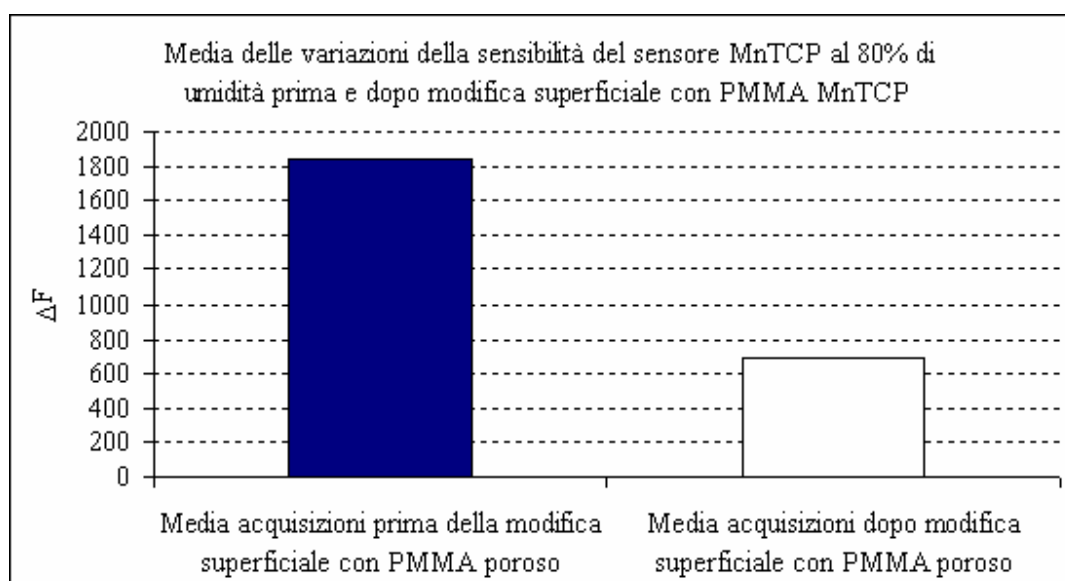


Figura 49: sensibilità del sensore MnTCP al 80% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Come risultava evidente dal grafico riportato nella figura precedente al 80% di umidità, nel caso del sensore MnTCP modificato con PMMA si aveva un abbattimento di circa il 62% della sensibilità nei confronti dell'umidità, questo probabilmente perché lo strato idrofobico poroso limitava il passaggio e quindi l'interazione tra molecole di acqua e matrice attiva del sensore.

6.2.2 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 9 sono state riportate graficamente in figura 50.

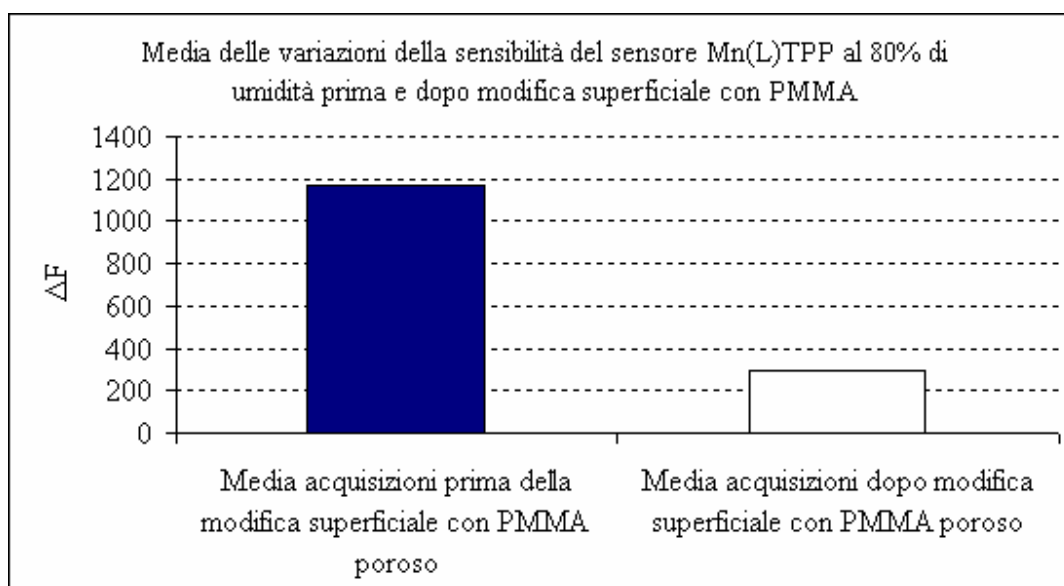


Figura 50: sensibilità del sensore Mn(L)TPP al 80% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Dal grafico riportato nella figura precedente risultava evidente al 80% di umidità, nel caso del sensore Mn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso, un abbattimento di circa il 74 % della sensibilità nei confronti dell'umidità.

6.2.3 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 9 sono state riportate graficamente in figura 51.

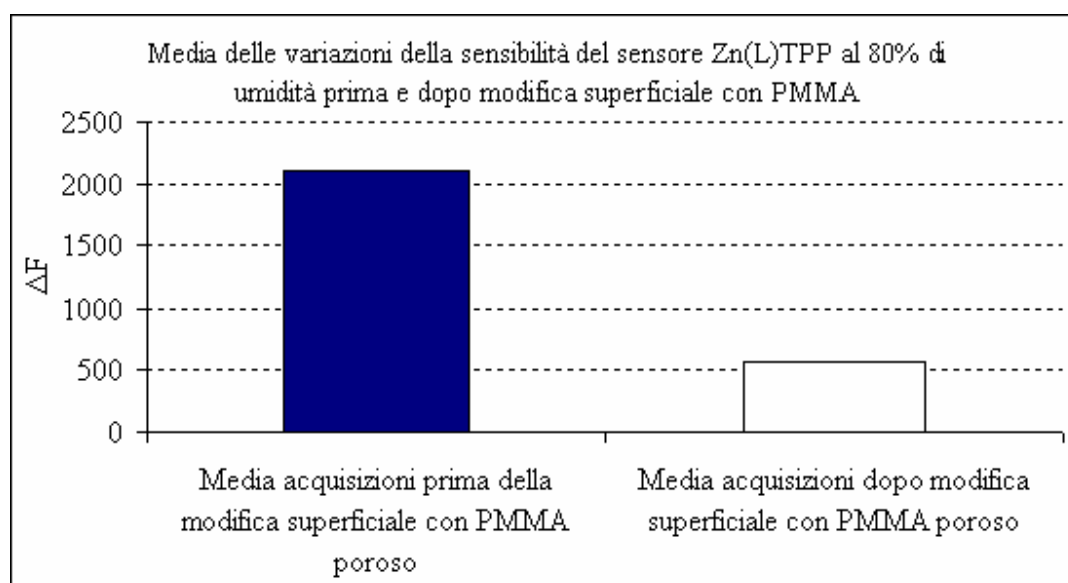


Figura 51: sensibilità del sensore Zn(L)TPP al 80% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

La modifica superficiale del sensore Zn(L)TPP con PMMA poroso, portava ad un decremento di circa il 73% della sensibilità nei confronti dell'umidità quando questa risulta essere al 80%, rispetto allo stesso sensore non modificato superficialmente con PMMA poroso.

6.2.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 9 sono state riportate graficamente in figura 52.

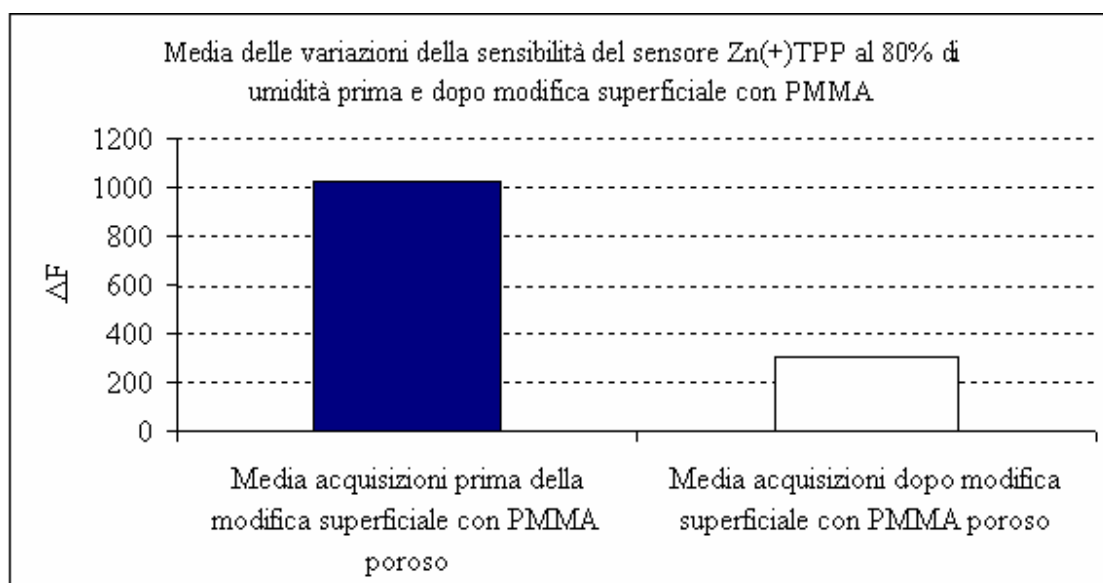


Figura 52: sensibilità del sensore Zn(+)TPP al 80% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Come risultava evidente nel grafico riportato nella figura 52, al 80% di umidità, la deposizione dei 6 strati di PMMA poroso nel caso del sistema sensore Zn(+)TPP portava ad un decremento della sensibilità di circa il 70 %.

6.2.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 9 sono state riportate graficamente in figura 53.

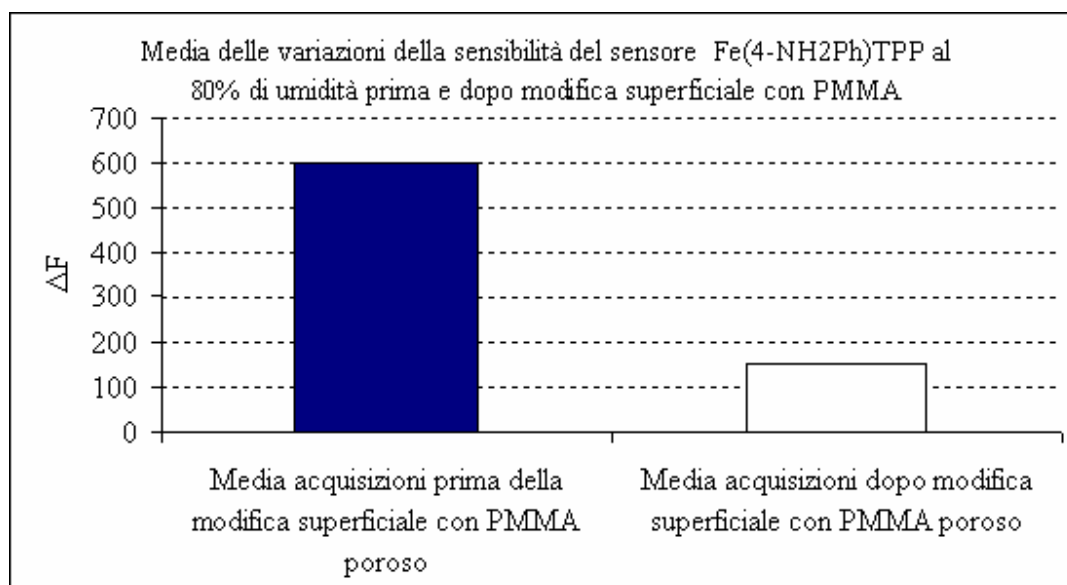


Figura 53: sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP al 80% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Nel caso del sistema sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP + PMMA poroso si notava un abbattimento di circa il 74 % della sensibilità nei confronti dell'umidità quando questa era al 80% rispetto allo stesso sensore non modificato superficialmente con PMMA poroso.

6.2.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 9 sono state riportate graficamente in figura 54.

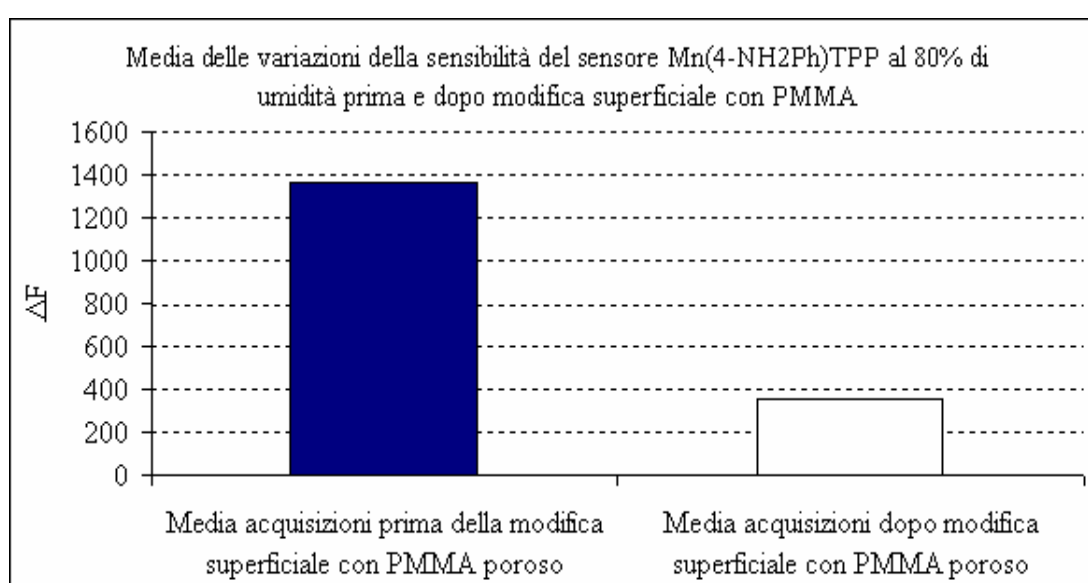


Figura 54: sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP al 80% di umidità prima e dopo modifica superficiale con PMMA

Come risultava evidente dal grafico riportato nella figura precedente al 80% di umidità, nel caso del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP modificato con PMMA si aveva un abbattimento di circa il 73 % della sensibilità nei confronti dell'umidità rispetto allo stesso sensore non modificato superficialmente.

6.3 Conclusioni

Dalla tabella 8 e dai grafici delle medie delle variazioni della sensibilità, ottenuti e riportati nelle figure 43-48, risulta evidente un decremento generale dell'influenza dell'umidità nei sensori modificati superficialmente con PMMA poroso, rispetto agli stessi non modificati con PMMA poroso, il decremento in percentuale della sensibilità nei confronti dell'umidità al 40%, risulta molto evidente e varia dal 65% come nel caso del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP fino ad oltre il 70% come nel caso del sensore Zn(+)₂TPP.

Anche nel caso delle acquisizioni all'80% di umidità riportati in tabella 9 e dai grafici delle medie delle variazioni della sensibilità ottenuti, e riportati nelle figure 49-54, si nota un sostanziale decremento della sensibilità dei sensori modificati con PMMA poroso rispetto agli stessi non modificati.

Il decremento in percentuale della sensibilità nei confronti dell'umidità in questo caso varia in un *range* che va dal 62% come nel caso del sensore MnTCP fino ad oltre il 74% come nel caso del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP.

Questi risultati ci portano a supporre che uno strato di PMMA poroso idrofobico su dei sensori nano-gravimetrici può rappresentare un valido strumento per l'eliminazione o comunque la minimizzazione dell'influenza dell'umidità, infatti risulta importante il fatto che per variazioni di percentuali di umidità che vanno dal 40% all'80% si ha comunque un decremento che varia in un range 65% al 74%.

CAPITOLO 7

7 Determinazione di eventuale interferenza dello strato di Pmma poroso sulla sensibilità dei sensori nei confronti di alcuni vocs di interesse nel campo sensoristico.

7.1 Introduzione

L'ultimo passaggio è stato quello di andare a testare se lo strato poroso idrofobico poteva portare ad una diminuzione della sensibilità dei sensori nei confronti di composti chimici di interesse nel campo della sensoristica , per questo motivo sono stati selezionati in base al proprio gruppo funzionale, una serie di composti. Per la famiglia degli *alcoli* sono stati testati Etanolo (ALDRICH), e Isopropanolo (ALDRICH),, per la famiglia delle *ammine* sono state testate la Dietilamina (ALDRICH), e la Trietilamina (ALDRICH), per le *aldeidi* Benzaldeide(ALDRICH), e Cinnamaldeide (ALDRICH), per i *chetoni* Acetone (ALDRICH), e Metiletilchetone (ALDRICH), per gli *esteri* Etile acetato (ALDRICH), e Isoamile acetato (ALDRICH), per quanto riguarda la famiglia dei composti *organici clorurati* sono stati testati il Diclorometano (ALDRICH), e il Cloroformio (ALDRICH),.

Sono state fatte una serie di dieci acquisizioni per ogni *sample*. Il gas usato sia per la pulizia dei sensori che per la diluizione del *sample* è stato azoto tecnico al 3% di umidità (AIR LIQUIDE ITALIA).

Le condizioni fisiche con cui sono state condotte tutte le acquisizioni sono state le stesse usate nel precedente paragrafo per la determinazione dell'influenza dell'umidità nei sensori, ossia temperatura della celletta di misura pari a 30°C, tempo di pulizia dei sensori e di acquisizione 7 minuti, flusso costante a 0.3 l/min.

7.2 Chetoni

Sono composti comuni nei sistemi viventi, caratterizzati da odori caratteristici pungenti, utilizzati come solventi nell'industria chimica, nell'industria cosmetica. Nel campo della sensoristica rivestono una grande importanza, interessando un vasto campo che spazia dall'inquinamento ambientale, fino al campo della salute come prodotto biosintetico secondario di importanza in alcune patologie

7.2.1 Acetone

L' acetone, il chetone più semplice, viene usato come solvente, è in grado di sciogliere numerosi composti organici come resine, vernici, coloranti. A lunga esposizione può aver effetti epatotossici e neurotossici. Piccole quantità di acetone sono metabolicamente prodotte nel corpo, tassi elevati di acetone può essere indice di probabile diabete.

Sensibilità dei sensori nei confronti dell'acetone prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	3808	3429	1339	1856	1263	1462
2	3380	2977	1146	1637	1086	1303
3	3317	2918	1110	1612	1072	1281
4	3457	3029	1149	1679	1124	1336
5	3278	2850	1086	1596	1069	1267
6	3724	2700	1080	1770	1213	1385
7	3463	3340	930	1590	1136	1365
8	3535	2420	1186	1560	1179	1329
9	3323	2180	1308	1719	1078	1279
10	3347	2710	1266	1672	1224	1308
Media acquisizioni	3463,2	2855,3	1160	1669,1	1144,4	1331,5
Sensibilità dei sensori nei confronti dell'acetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	4079	3523	1278	2696	2091	1375
2	3879	2921	1285	2772	1907	1151
3	3936	3387	1379	2546	1654	2470
4	3839	2017	1122	2196	1491	1623
5	4065	2331	1438	2367	1786	1990
6	3979	3155	1171	2111	1583	1760
7	3926	3240	1170	1928	1263	2570
8	3887	3843	1679	1822	1064	2200
9	3954	2062	1384	2272	1361	1600
10	3814	3767	1728	2328	1207	1360
Media acquisizioni	3935,8	3024,6	1363,4	2303,8	1540,7	1809,9

Tabella 10: acquisizioni dei sensori in presenza di acetone prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.2.1.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 10 sono state riportate nel grafico di figura 55.

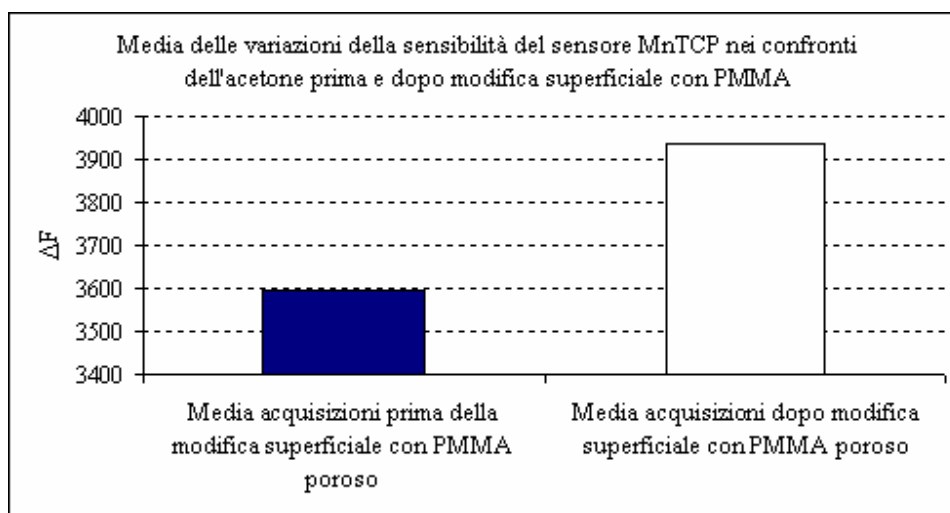


Figura 55: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'acetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico non risultavano delle sostanziali variazioni di sensibilità nei confronti dell'acetone del *sistema sensore metalloporfirina + PMMA poroso* rispetto al *sistema sensore metalloporfirina prima della modifica superficiale con PMMA poroso*, infatti si notava solo un incremento del 9%.

7.2.1.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 10 sono state riportate nel grafico di figura 56.

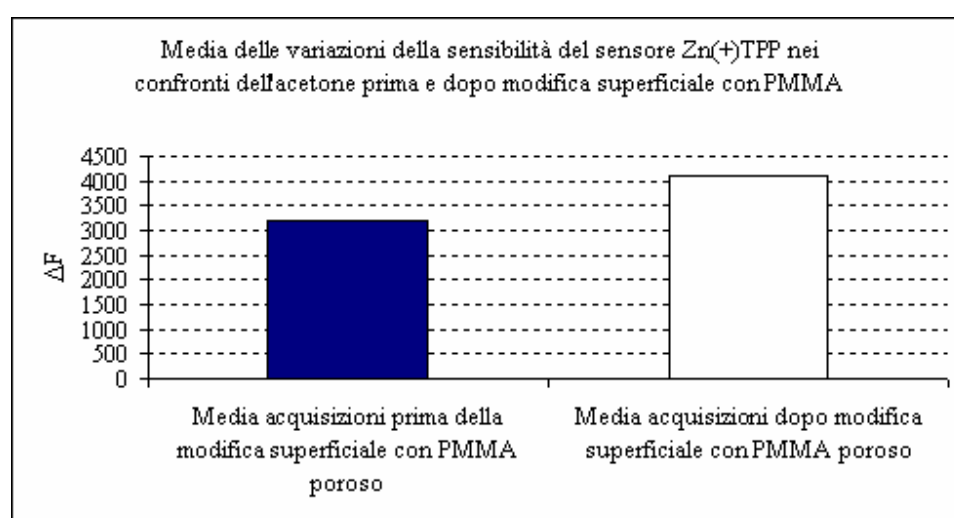


Figura 56: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'acetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

In questo caso come si evince dal grafico riportato in figura 56, si notava un leggero incremento di sensibilità nei confronti dell'acetone del 28% del *sistema sensore metalloporfirina + PMMA poroso* rispetto al *sistema sensore + metalloporfirina*.

7.2.1.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 10 sono state riportate nel grafico di figura 57.

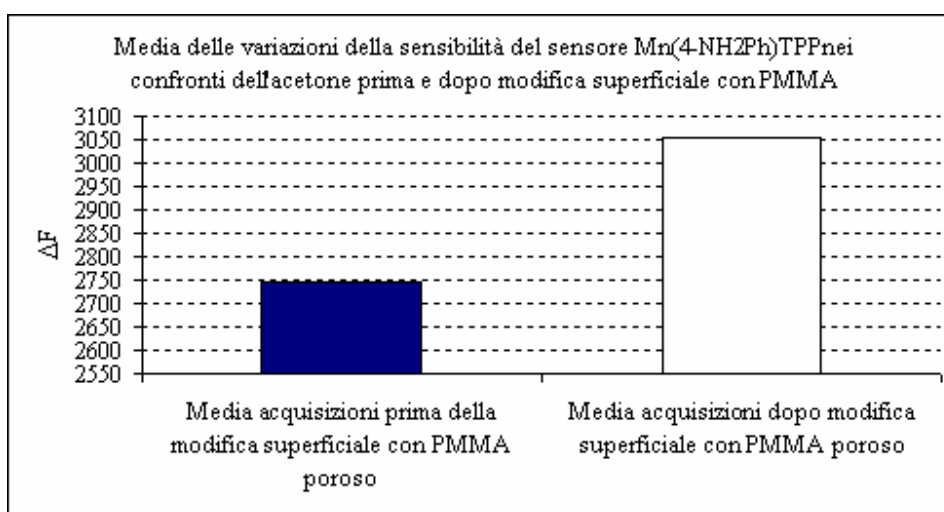


Figura 57: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'acetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Anche in questo caso dal grafico non risultavano delle sostanziali variazioni di sensibilità nei confronti dell'acetone del *sistema sensore* metalloporfirina + PMMA poroso rispetto al *sistema sensore* metalloporfirina prima della modifica superficiale con PMMA poroso, infatti si notava solo un incremento del 11%

7.2.1.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 10 sono state riportate nel grafico di figura 58.

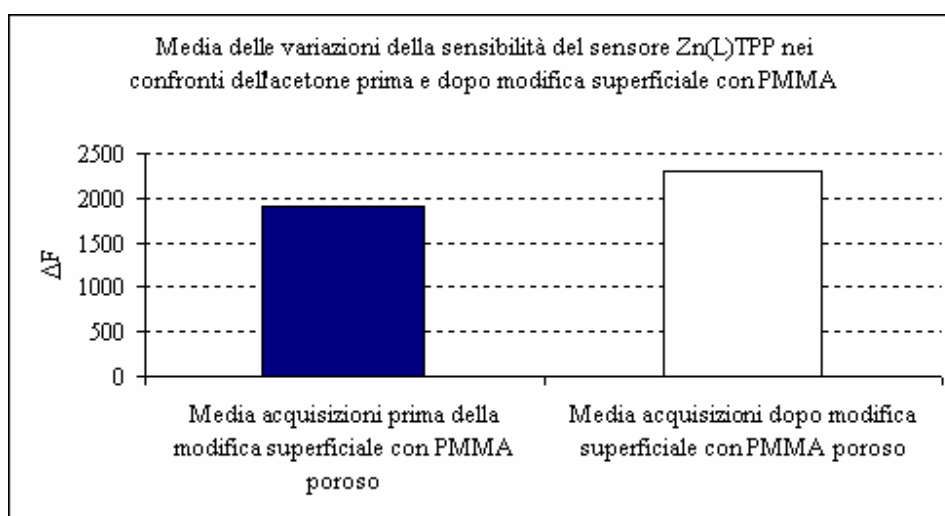


Figura 58: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'acetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Nel caso del sensore Zn(L)TPP, si notava un leggero incremento della sensibilità nei confronti dell'acetone del *sistema sensore metalloporfirina + PMMA poroso* rispetto al *sistema sensore* pari al 21%

7.2.1.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 10 sono state riportate nel grafico di figura 59.

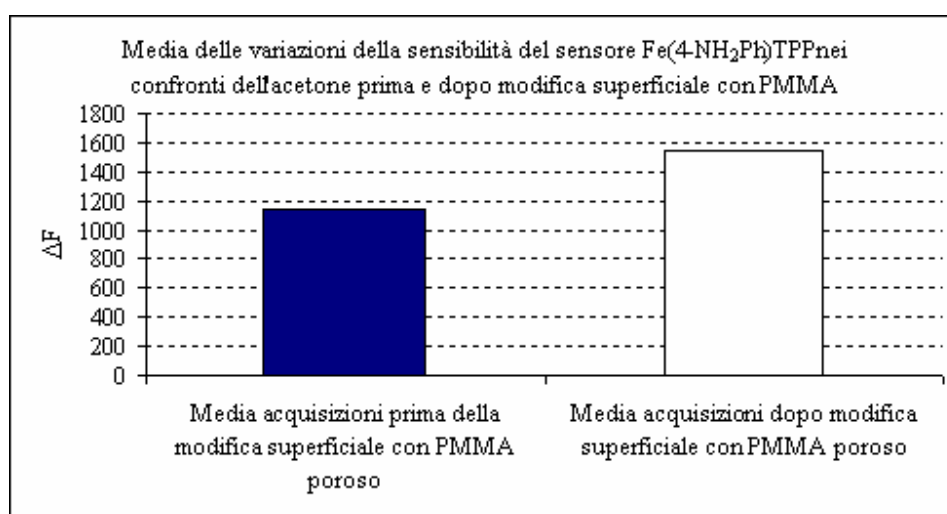


Figura 59: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'acetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Nel caso del sensore modificato superficialmente con Fe(4-NH₂Ph)TPP si notava una sostanziale variazione di sensibilità nei confronti dell'acetone del *sistema sensore metalloporfirina + PMMA poroso* rispetto al *sistema sensore metalloporfirina* prima della modifica superficiale con PMMA poroso, infatti si notava un incremento del 34%

7.2.1.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 10 sono state riportate nel grafico di figura 59.

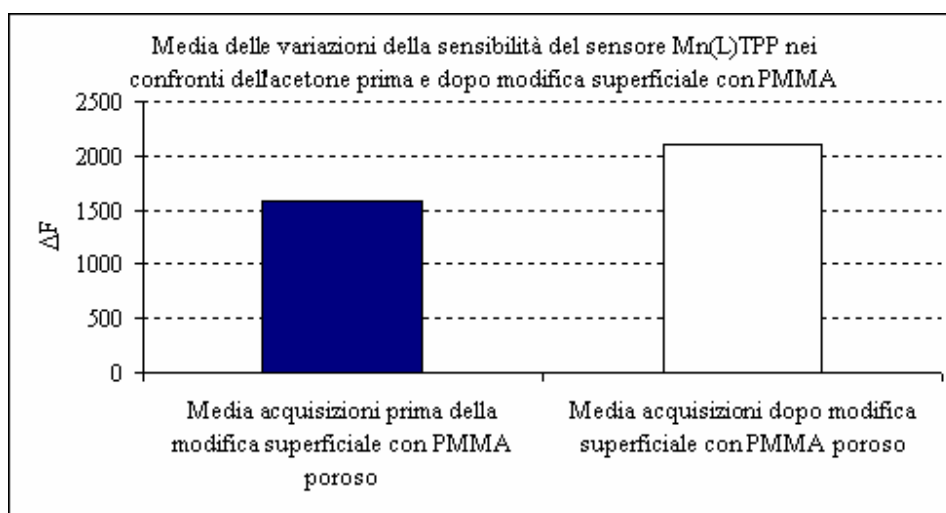


Figura 60: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'acetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Nel caso del sistema sensore Mn(L)TPP + PMMA poroso riportato in figura 60, si notava un incremento della sensibilità nei confronti dell'acetone rispetto al *sistema sensore metalloporfirina* prima della modifica superficiale con PMMA poroso, intorno al 33%.

7.2.2 Metiletilchetone

A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore dall'odore di solvente. È un composto molto infiammabile, irritante, utilizzato come sostitutivo dell'acetone quando è necessario l'impiego di un solvente per resine cellulosiche, resine epossidiche, resine fenoliche e acriliche, polistirolo ecc. E' un componente delle vernici viniliche e alla nitrocellulosa.

Sensibilità dei sensori nei confronti del metil-etil chetone prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)TPP	ΔF Zn(L)TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)TPP	ΔF Mn(L)TPP
1	2588	1551	641	909	1094	1253
2	2300	2177	1179	1845	991	1402
3	2910	2727	1241	1078	1181	1443
4	2800	2460	1072	680	1305	1407
5	1780	2153	641	909	898	1253
6	3420	1654	851	1415	772	1371
7	2230	1924	1340	744	960	1334
8	1700	2770	670	492	1056	1467
9	4230	2050	1047	910	893	1313
10	3210	1744	850	1289	1065	1271
Media acquisizioni	2716,8	2121	953,2	1027,1	1021,5	1351,4

Sensibilità dei sensori nei confronti del metil-etil chetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)TPP	ΔF Zn(L)TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)TPP	ΔF Mn(L)TPP
1	4736	5287	3421	2622	1766	2550
2	5378	5894	5303	2896	2020	2680
3	5491	4818	5526	2867	2041	2960
4	5481	4383	2270	3093	2143	2650
5	5237	6880	4520	2862	1379	2730
6	5000	3990	3350	3045	1636	3100
7	4856	5600	4350	2653	1238	2740
8	5088	3350	5820	3254	1960	3070
9	5316	8320	3300	1860	857	2810
10	4688	6490	4440	2400	1600	2740
Media acquisizioni	5127,1	5501,2	4230	2755,2	1664	2803

Tabella 11: acquisizioni dei sensori in presenza di metiletilchetone prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.2.2.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 11 sono state riportate nel grafico di figura 61

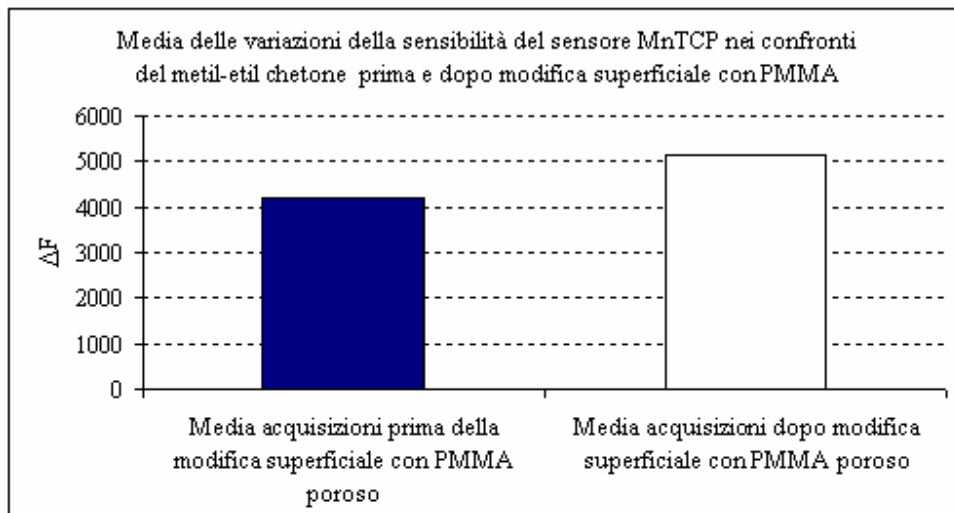


Figura 61: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del metiletilchetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Il grafico riportato in figura 61 portava un leggero incremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 22%.

7.2.2.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 11 sono state riportate nel grafico di figura 62.

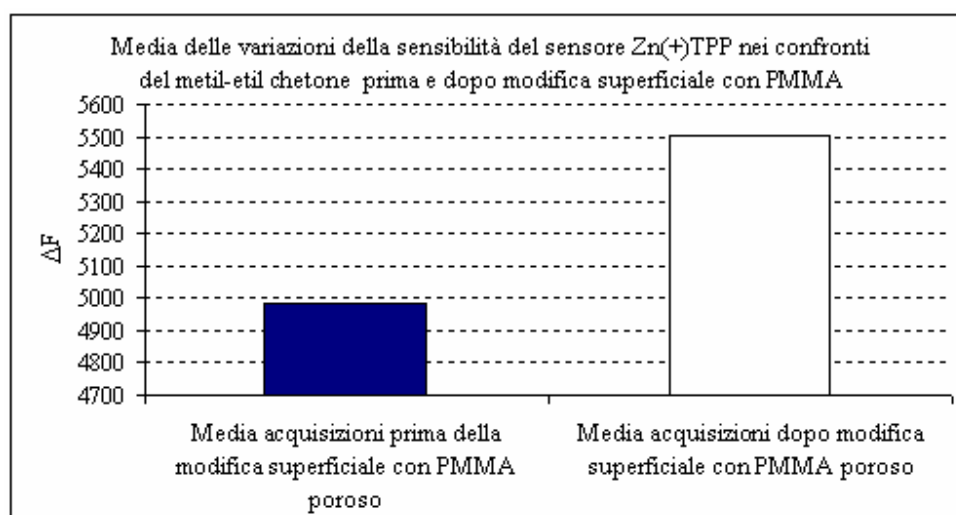


Figura 62: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del metiletilchetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Anche in questo caso dal grafico non risultano delle sostanziali variazioni di sensibilità nei confronti dell'acetone del *sistema sensore metalloporfirina + PMMA poroso* rispetto al *sistema sensore metalloporfirina prima della modifica superficiale con PMMA poroso*, infatti si notava solo un incremento del 10%

7.2.2.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 11 sono state riportate nel grafico di figura 63

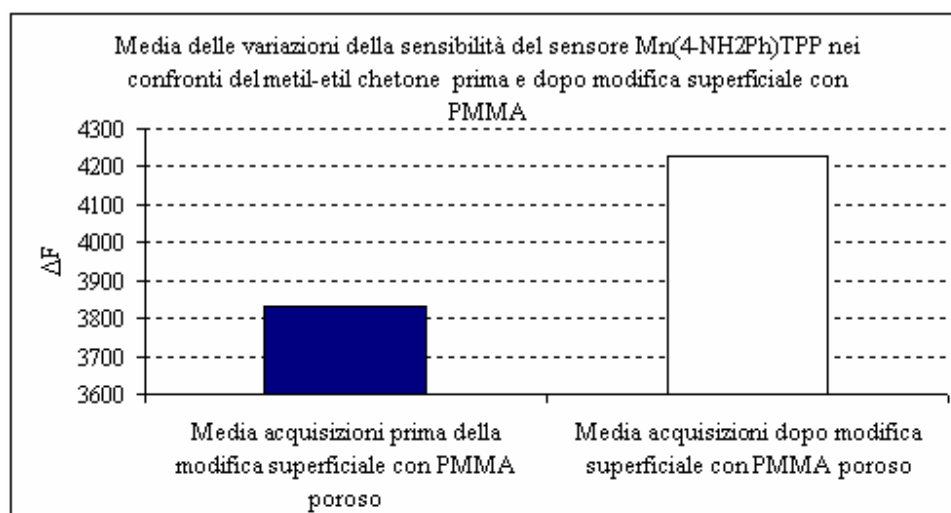


Figura 63: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del metiletilchetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Come nel caso del sensore precedentemente esaminato non si notano sostanziali variazioni della sensibilità nei confronti dell'acetone del *sistema sensore metalloporfirina + PMMA poroso* rispetto al *sistema sensore metalloporfirina* prima della modifica superficiale con PMMA poroso, infatti si ha solo un incremento del 10%

7.2.2.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 11 sono state riportate nel grafico di figura 64

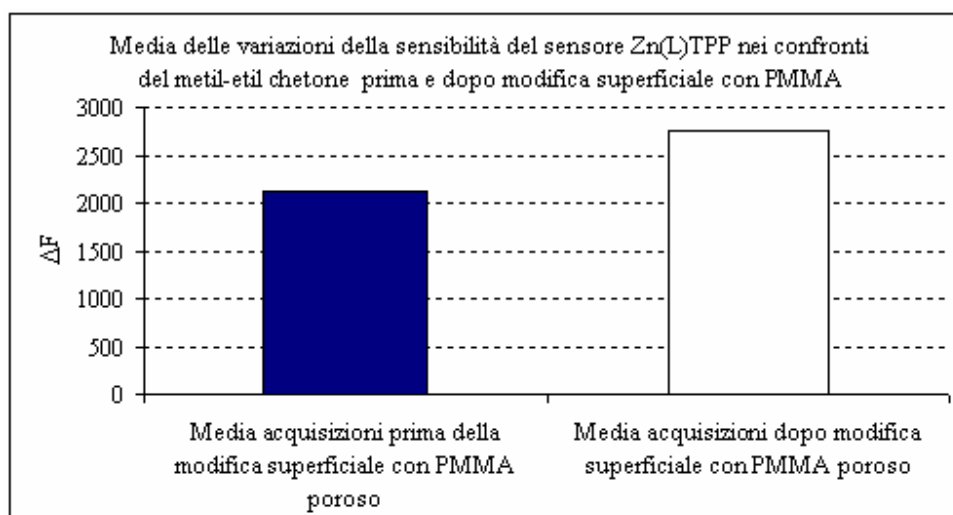


Figura 64: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del metiletilchetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Anche in questo caso dal grafico non risultavano delle sostanziali variazioni di sensibilità nei confronti dell'acetone del *sistema sensore* metalloporfirina + PMMA poroso rispetto al *sistema sensore* metalloporfirina prima della modifica superficiale con PMMA poroso, infatti si nota solo un incremento del 29%

7.2.2.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 11 sono state riportate nel grafico di figura 65.

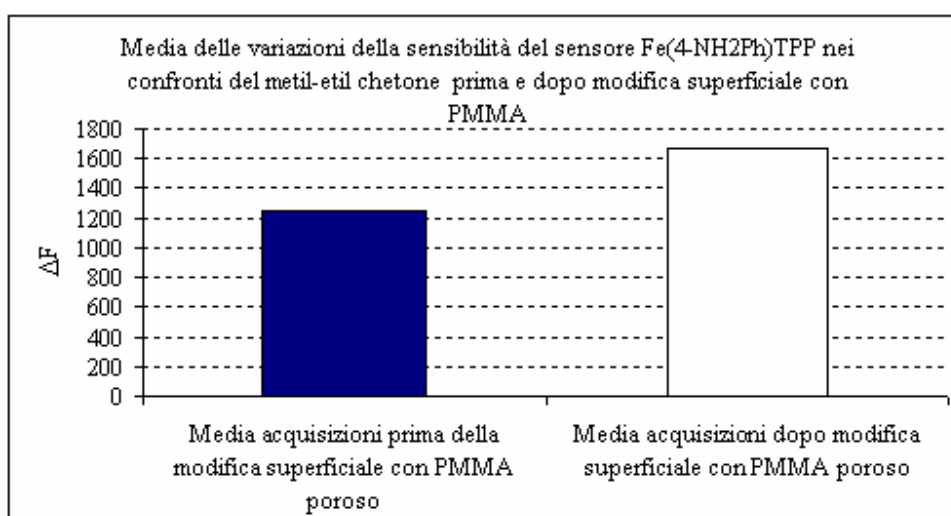


Figura 65: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del metiletilchetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

In questo caso si notava un incremento di sensibilità nei confronti dell'acetone del *sistema sensore metalloporfirina + PMMA poroso* rispetto al *sistema sensore metalloporfirina* prima della modifica superficiale con PMMA poroso, pari al 32%

7.2.2.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 11 sono state riportate nel grafico di figura 66.

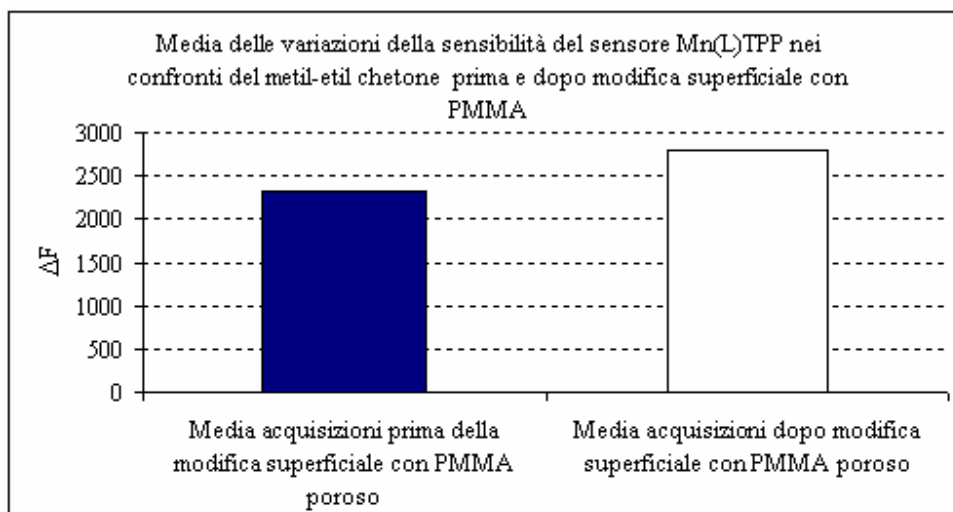


Figura 66: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del metiletilchetone dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Nel caso del sensore Mn(L)TPP dal grafico non risultano delle sostanziali variazioni di sensibilità nei confronti dell'acetone del *sistema sensore metalloporfirina + PMMA poroso* rispetto al *sistema sensore metalloporfirina prima della modifica superficiale con PMMA poroso*, infatti si nota solo un incremento del 20%

7.2.3 Conclusioni

Dai grafici delle medie delle variazioni della sensibilità dei sensori per i chetoni , ottenuti dalla tabella 10, risulta lieve incremento generale dell'influenza nei sensori modificati superficialmente con PMMA poroso, rispetto agli stessi non modificati con PMMA poroso, compreso tra 8% e 34% tale incremento porta ad alcuna conclusioni ossia lo strato poroso di PMMA, non dovrebbe diminuire in generale, la sensibilità del sensore nei confronti della famiglia dei chetoni

7.3 Composti clorurati

La classe presa in considerazione da questa famiglia è stata quella dei *cloruri alchilici*, hanno un enorme numero di impieghi in vari campi, come intermedi per la preparazione di molecole organiche. Molti di essi, infine, si generano come sottoprodotti in processi di produzione di altre sostanze o dalla combustione di materiali organici in presenza di cloro o di specie chimiche che lo contengono. Molti di essi, a causa della loro tossicità, vengono oggi inclusi tra le classi di inquinanti di maggiore importanza.

7.3.1 Diclorometano

Componente di vernici, smalti, colle, oli, grassi, cere, gomme. E' usato nell'industria farmaceutica ed alimentare per estrazione di sostanze sensibili al calore. Viene usato anche nell'industria tessile delle fibre sintetiche. Si impiega, inoltre, per rimuovere verniciature e come agente emulsionante per la fabbricazione del poliuretano.

Sensibilità dei sensori nei confronti del diclorometano prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	12430	10141	4347	5580	3287	5600
2	10521	8084	3569	4572	2708	4581
3	9863	7471	3329	4249	2536	4243
4	9453	7102	3188	4049	2427	4035
5	7577	5465	2553	3219	1981	3163
6	10740	8660	3630	4530	2780	4470
7	8530	6590	2780	3560	2330	3340
8	6890	4920	2300	3270	2030	2620
9	6470	5320	2700	2730	1590	3230
10	5110	7200	2120	2350	2290	2030
Media acquisizioni	8758,4	7095,3	3051,6	3810,9	2395,9	3731,2

Sensibilità dei sensori nei confronti del diclorometano dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	8892	9678	5671	7443	4641	5180
2	5376	5136	5764	6056	3632	4330
3	4964	4304	5464	5691	3443	5410
4	3480	4053	5192	5415	3257	4780
5	6650	7600	5475	5800	3780	4220
6	4470	4290	5640	4570	3000	3400
7	5640	2840	5366	4120	2670	4470
8	2970	6230	5449	3490	2600	4290
9	4200	3520	5336	4540	2760	4780
10	4360	5680	5246	6500	2840	3590
Media acquisizioni	5100,2	5333,1	5460,3	5362,5	3262,3	4445

Tabella 12: acquisizioni dei sensori in presenza di diclorometano prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.3.1.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 12 sono state riportate nel grafico di figura 67.

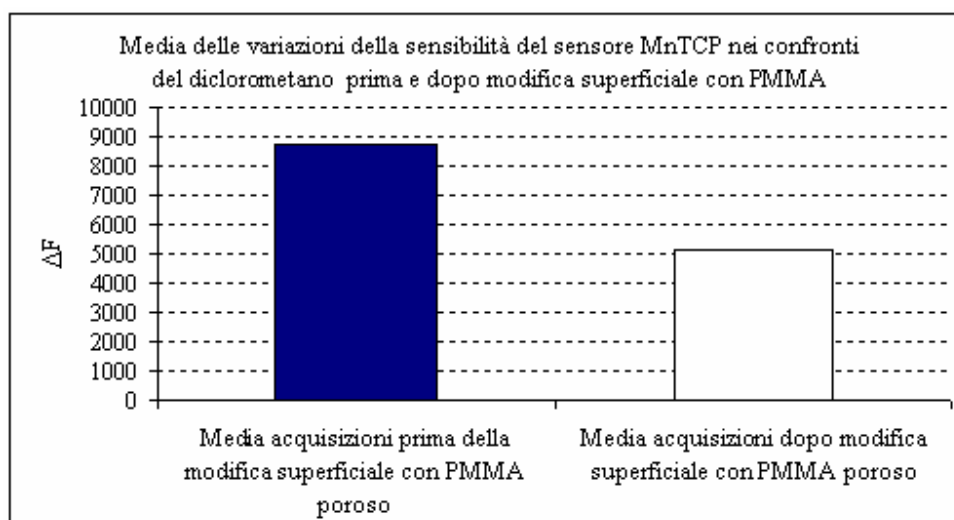


Figura 67: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del diclorometano dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 67 risultava un decremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 41%.

7.3.1.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 12 sono state riportate nel grafico di figura 68

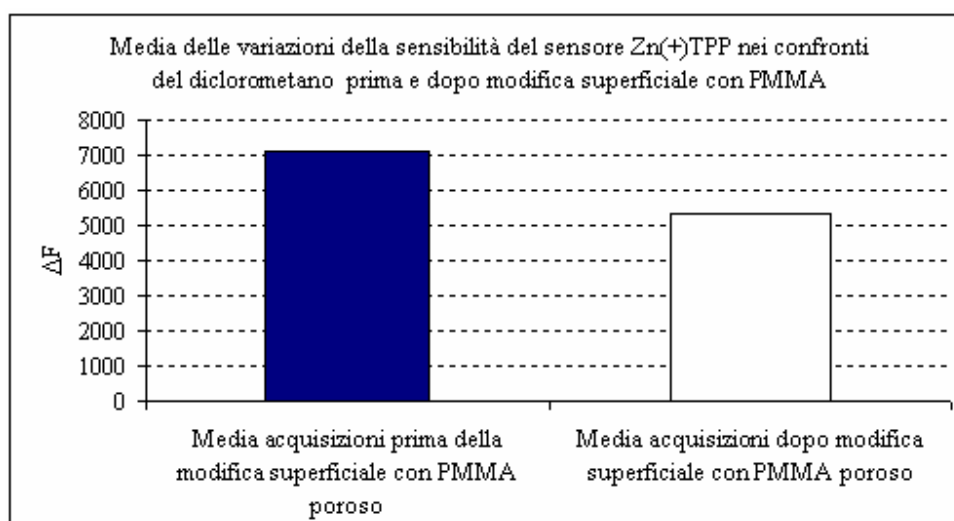


Figura 68: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del diclorometano dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Anche in questo caso dal grafico riportato in figura 68 si notava un leggero decremento della sensibilità del sensore Zn(+)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 24%.

7.3.1.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 12 sono state riportate nel grafico di figura 69

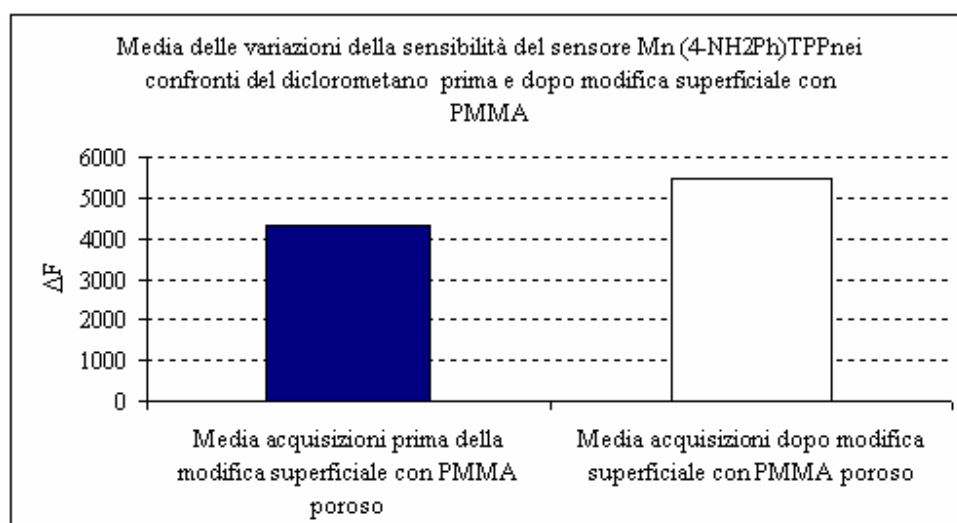


Figura 69: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del diclorometano dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 69 risultava un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 26%.

7.3.1.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso:

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 12 sono state riportate nel grafico di figura 70

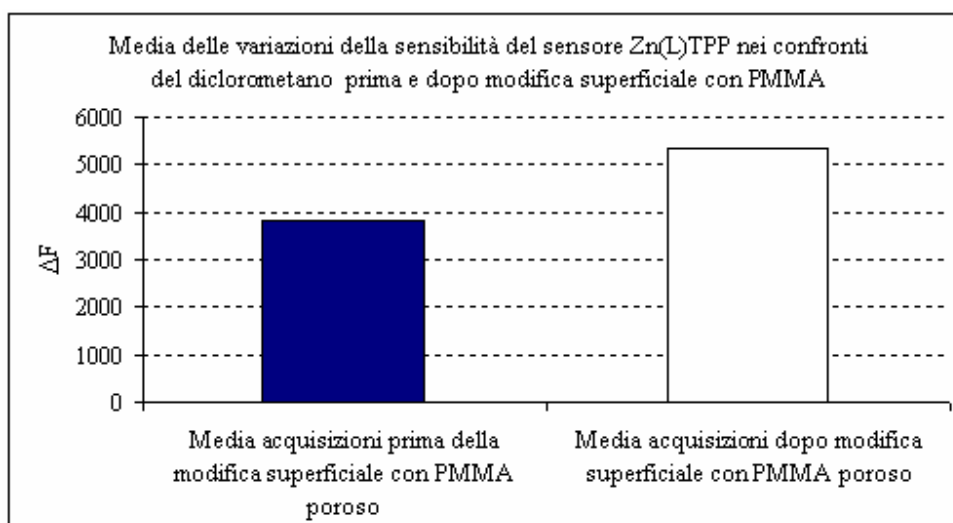


Figura 70: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del diclorometano dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Come risulta evidente dal grafico riportato in figura 70 si aveva un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso pari a circa il 40%.

7.3.1.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso:

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 12 sono state riportate nel grafico di figura 71

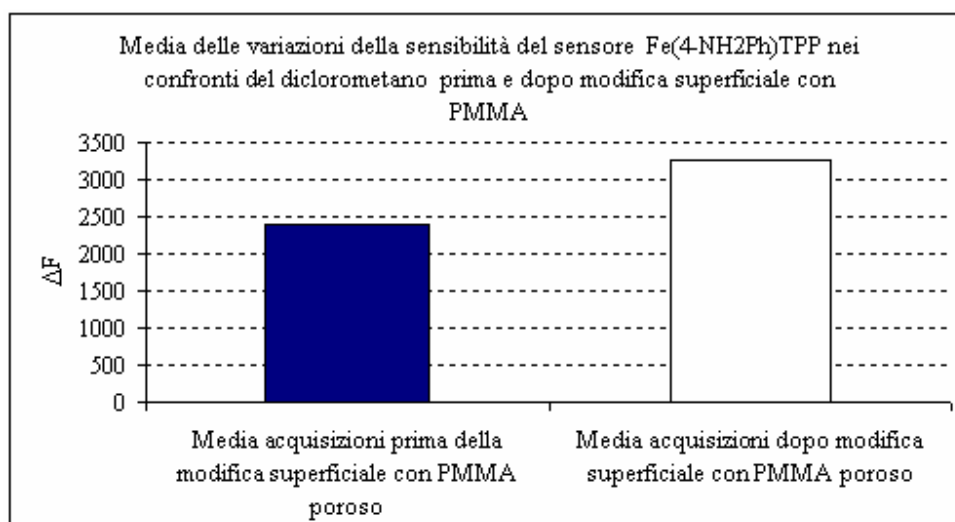


Figura 71: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del diclorometano dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Nel caso Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso si notava un leggero incremento della sensibilità del sensore di circa il 36% nei confronti del diclorometano.

7.3.1.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 12 sono state riportate nel grafico di figura 72

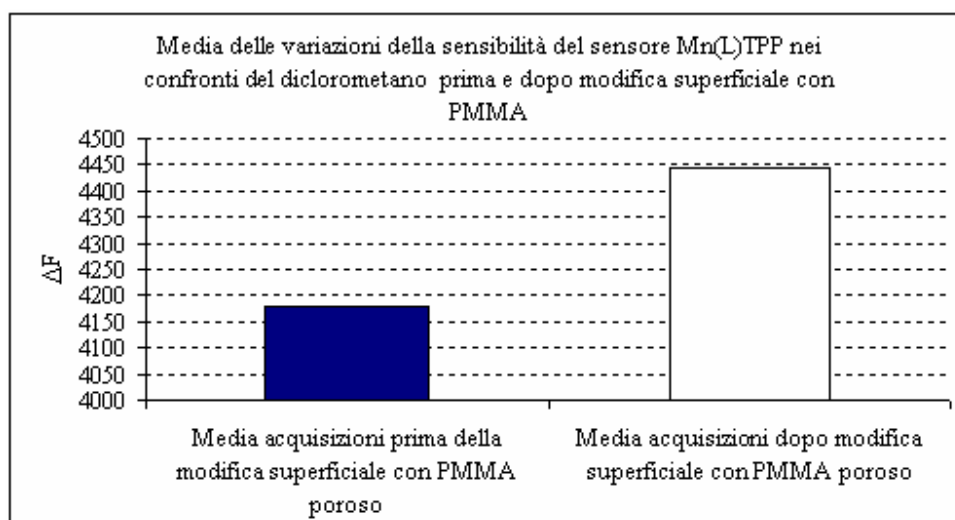


Figura72: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del diclorometano dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 72 non risultavano delle sostanziali variazioni di sensibilità nei confronti del diclorometano del *sistema sensore metalloporfirina + PMMA poroso* rispetto al *sistema sensore metalloporfirina* prima della modifica superficiale con PMMA poroso, infatti si notava solo un incremento del 6%.

7.3.2 Cloroformio

Cloroformio (CHCl_3): è usato come solvente per grassi, oli, plastiche, gomme, alcaloidi, resine. Viene impiegato nell'industria per la sintesi di clorofluorocarburi (CFC), ed anche nella produzione di smalti e tinture e nella sintesi del Teflon. E' anche utilizzato come fumigante ed insetticida per la conservazione delle sementi e come anestetico, rilassante muscolare, carminativo, conservante, battericida. Il cloroformio si può produrre nel processo di potabilizzazione delle acque con cloro a causa della reazione dell'acido ipocloroso con la materia organica presente nelle acque.

Sensibilità dei sensori nei confronti del cloroformio prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)TPP	ΔF Zn(L)TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)TPP	ΔF Mn(L)TPP
1	16407	13030	5627	7083	4175	7284
2	16609	13082	5843	7215	4224	7524
3	16100	12494	5629	6948	4066	7258
4	15737	12124	5490	6762	3954	7076
5	15508	11881	5395	6627	3898	6938
6	16069	13280	5772	6920	4318	7663
7	16280	12661	5557	6818	4039	7112
8	16528	13218	5935	7323	4251	7530
9	16288	12794	5776	7129	4150	7344
10	16142	12287	5635	6920	3831	7240
Media acquisizioni	16166,8	12685,1	5665,9	6974,5	4090,6	7296,9

Sensibilità dei sensori nei confronti del cloroformio dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)TPP	ΔF Zn(L)TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)TPP	ΔF Mn(L)TPP
1	9889	9507	8967	8675	5435	9280
2	10069	10366	9470	9097	5763	9400
3	9607	9965	9629	9222	5870	9800
4	9961	9650	9796	9363	5997	9390
5	9889	9507	9277	9060	5718	9390
6	12160	10106	9261	8880	5562	9180
7	7070	9734	9357	9465	5660	9300
8	10980	9941	9256	9084	5760	9100
9	8660	9760	9713	8916	5931	9000
10	12440	10068	9298	8823	5540	8600
Media acquisizioni	10072,5	9860,4	9402,4	9058,5	5723,6	9244

Tabella 13: acquisizioni dei sensori in presenza di cloroformio prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.3.2.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 13 sono state riportate nel grafico di figura 73

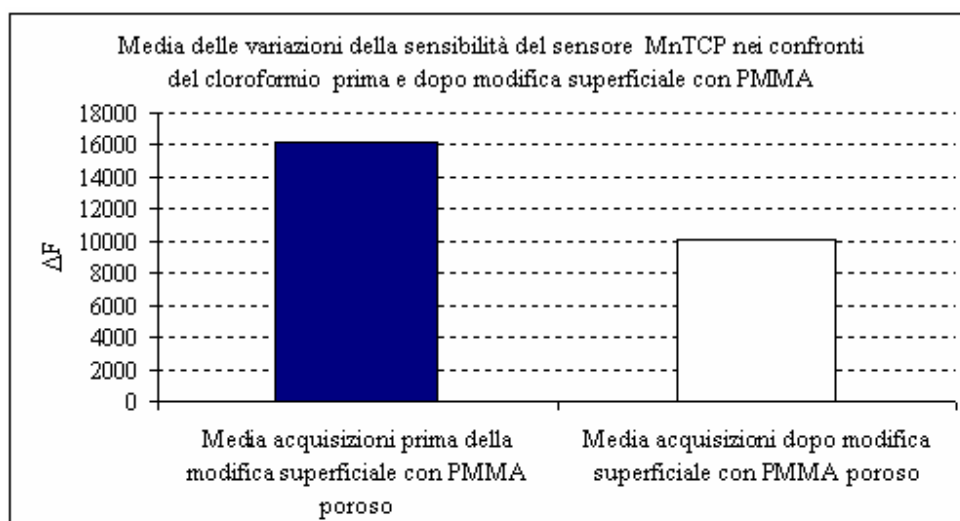


Figura 73: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del cloroformio dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Nel caso del sistema sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso mostrava un decremento della sua sensibilità nei confronti del diclorometano di circa il 37% rispetto allo stesso sensore privo di modifica superficiale.

7.3.2.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 13 sono state riportate nel grafico di figura 74

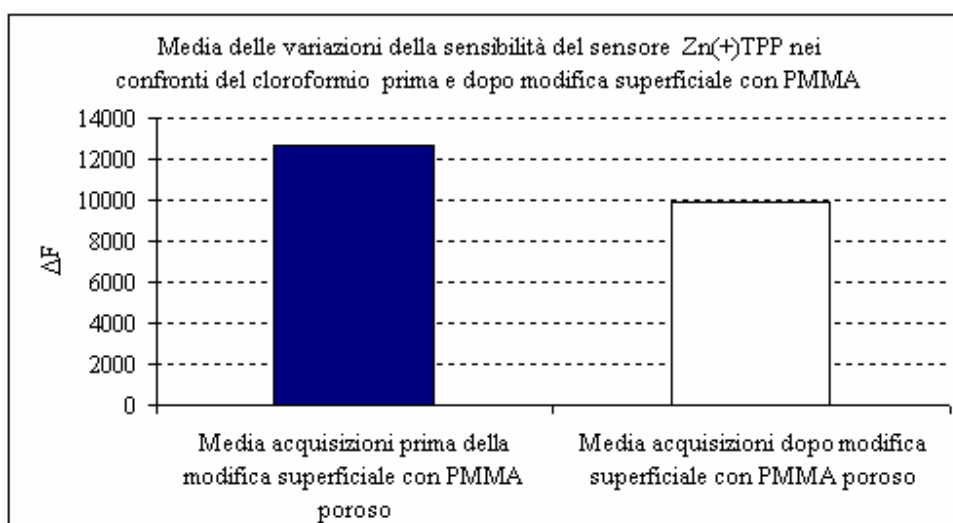


Figura 74: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del cloroformio dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Anche nel caso del sistema sensore Zn(+)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso, rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso come risulta evidente dal grafico riportato in figura 74 si aveva un leggero incremento della sensibilità del sensore di circa il 22%.

7.3.2.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 13 sono state riportate nel grafico di figura 75

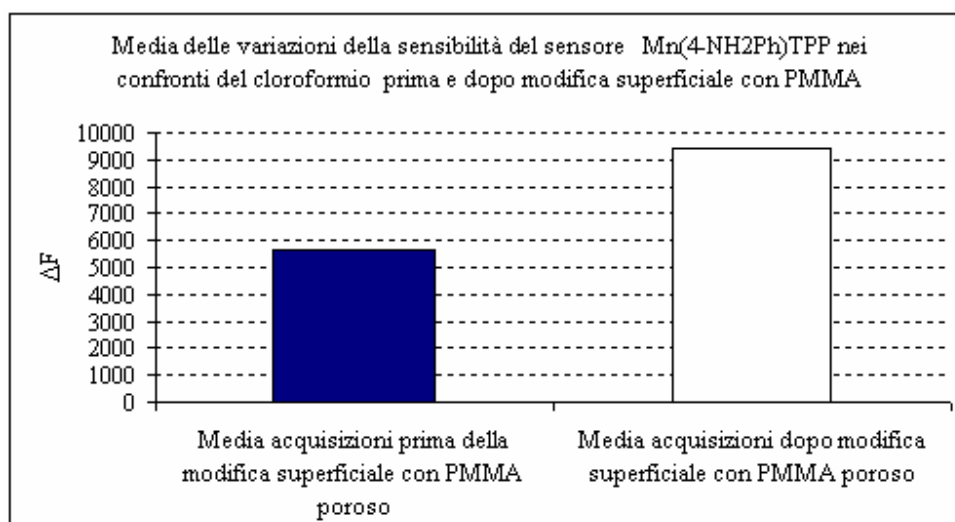


Figura 75: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del cloroformio dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 75 in cui è riportato la media delle acquisizioni della sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP prima e dopo la modifica superficiale con PMMA poroso si notava un incremento della sensibilità di circa il 65%.

7.3.2.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 13 sono state riportate nel grafico di figura 76

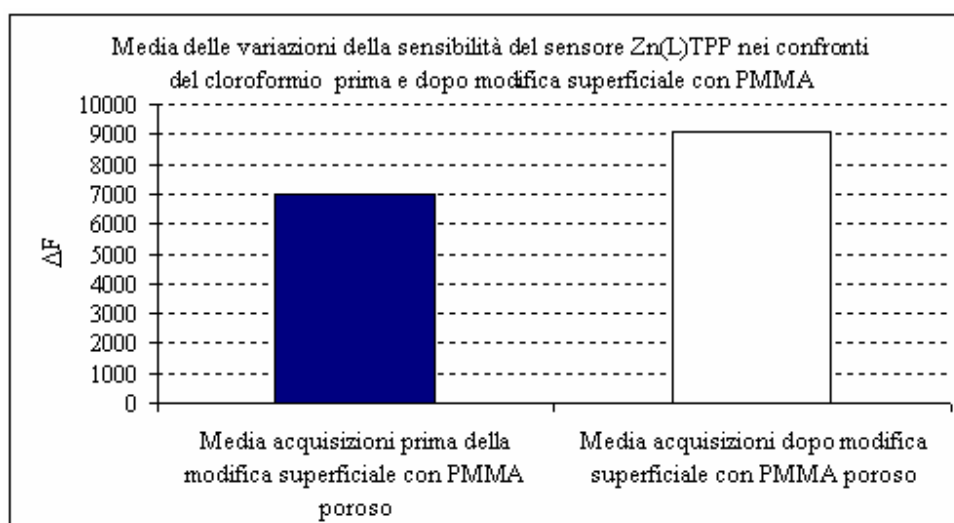


Figura 76: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del cloroformio dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 76 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 29%.

7.3.2.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 13 sono state riportate nel grafico di figura 77

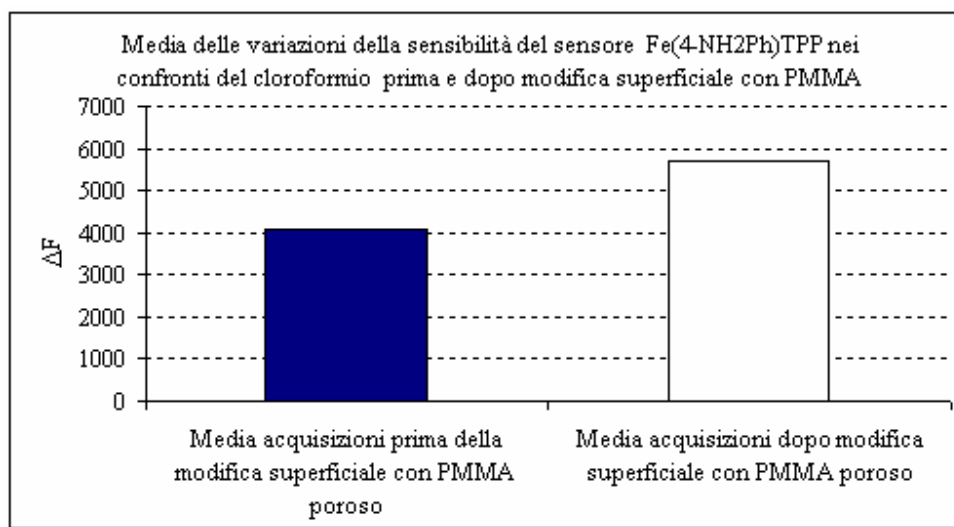


Figura 77: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del cloroformio dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 77 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 39%.

7.3.2.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 13 sono state riportate nel grafico di figura 78

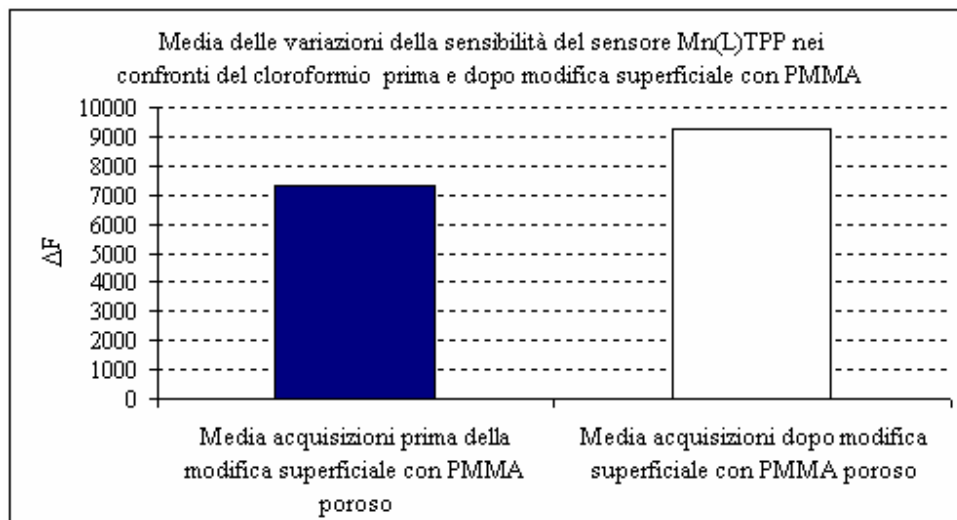


Figura 78: variazione della sensibilità del sensore nei confronti del cloroformio dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 78 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 26%.

7.3.3 Conclusioni

Dai grafici delle medie delle variazioni della sensibilità dei sensori per i cloruri alchilici , ottenuti dalla tabella 10, tranne che per i sensori MnTCP e Zn(+)-TPP in cui si nota un leggero decremento per gli altri sensori non si nota un abbassamento della sensibilità dei sensori modificati superficialmente con PMMA poroso, rispetto agli stessi non modificati con PMMA poroso. Anche in questo caso potremmo dire che, lo strato poroso di PMMA non va a diminuire in modo sensibile l'affinità del sistema sensore nei confronti della famiglia degli cloruri alchilici.

7.4 Alcoli

Composti organici di struttura simile agli alcani in cui un atomo di idrogeno è sostituito da un -OH. I più leggeri tra loro sono, a temperatura ambiente liquidi, incolori con odori caratteristici e miscibili con acqua, Gli alcoli si ottengono sia da fonti naturali che per sintesi. Esempi comuni di alcoli sono i due più semplici, il metanolo (CH₃-OH) e l'etanolo (CH₃-CH₂-OH).

7.4.1 Etanolo

È anche chiamato *alcol etilico*, *spirito di vino*, *spirito da ardere*, a temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore dall'odore caratteristico, volatile e estremamente infiammabile. Prodotto in natura dalla fermentazione degli zuccheri. Ha effetto ansiolitico e depressivo del sistema nervoso centrale.

Sensibilità dei sensori nei confronti dell'etanolo prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	1812	1777	734	990	623	628
2	1842	1910	745	1021	647	644
3	1827	1923	746	1028	659	632
4	1834	1932	752	1042	674	632
5	1821	1918	751	1042	676	627
6	1823	1834	744	1016	664	622
7	1830	1813	738	1004	625	632
8	1817	1760	742	1015	643	638
9	1822	1862	747	1004	652	618
10	1832	1821	741	1033	658	646
Media acquisizioni	1826	1855	744	1019,5	652,1	631,9

Sensibilità dei sensori nei confronti dell'etanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	1368	2170	1008	1062	686	1129
2	1407	2264	1043	1113	710	1084
3	1422	2324	999	1105	707	1101
4	1416	2331	951	1097	692	1146
5	1271	2243	990	1062	686	1114
6	1163	2212	1063	1096	713	1093
7	1385	2267	1028	1088	700	1116
8	1146	2160	936	1104	689	1155
9	1334	2258	1011	1085	723	1101
10	1005	2224	981	1078	685	1168
Media acquisizioni	1291,7	2245,3	1001	1089	699,1	1120,7

Tabella 14: acquisizioni dei sensori in presenza di etanolo prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.4.1.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 14 sono state riportate nel grafico di figura 79

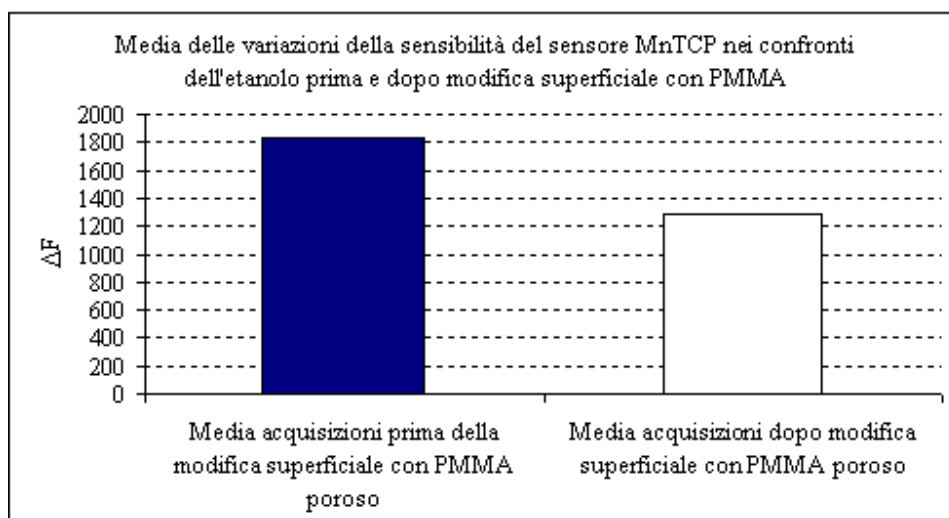


Figura 79: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 79 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 30%.

7.4.1.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 14 sono state riportate nel grafico di figura 80

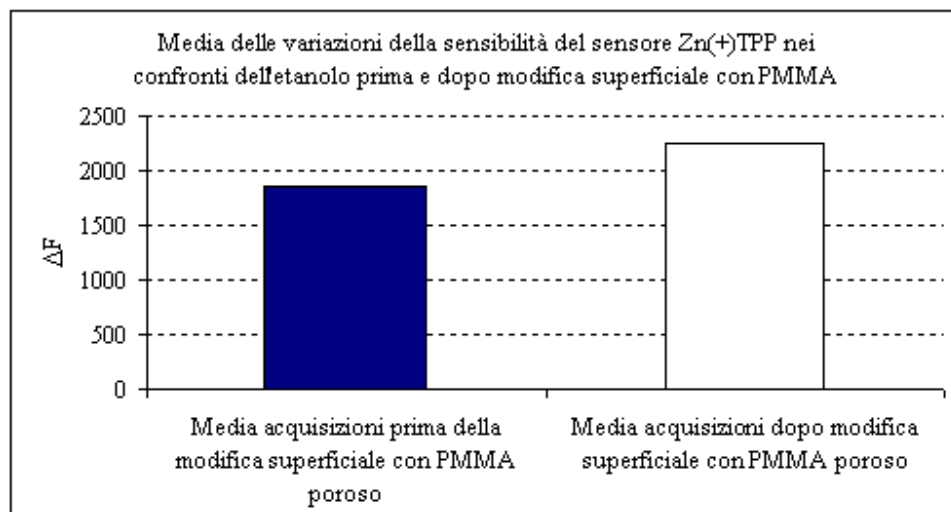


Figura 80: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 80 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(+)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 21%.

7.4.1.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 14 sono state riportate nel grafico di figura 81

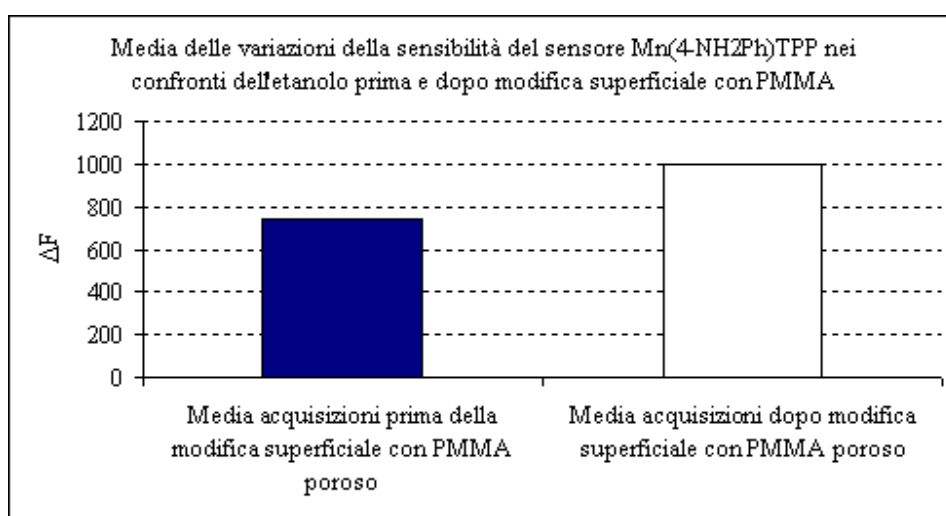


Figura 81: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 81 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 34%.

7.4.1.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 14 sono state riportate nel grafico di figura 82

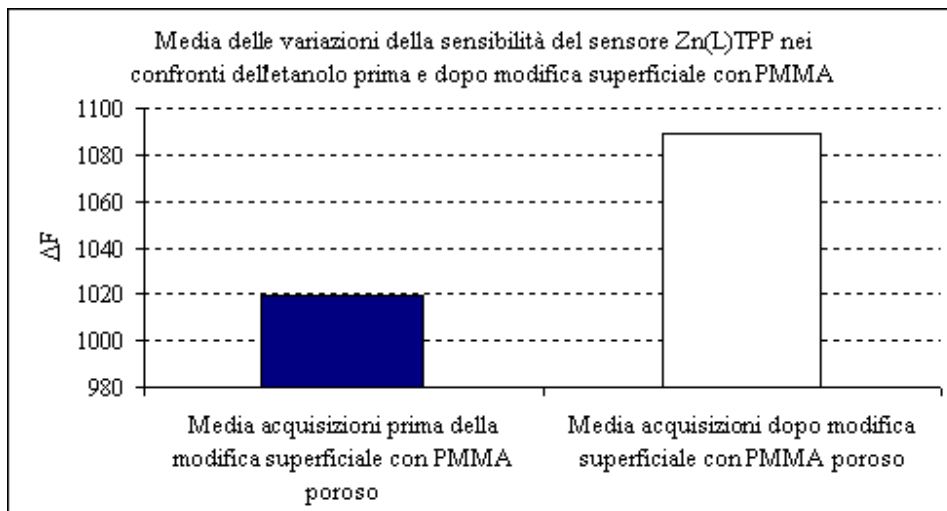


Figura 82: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 82 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 6%.

7.4.1.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 14 sono state riportate nel grafico di figura 83

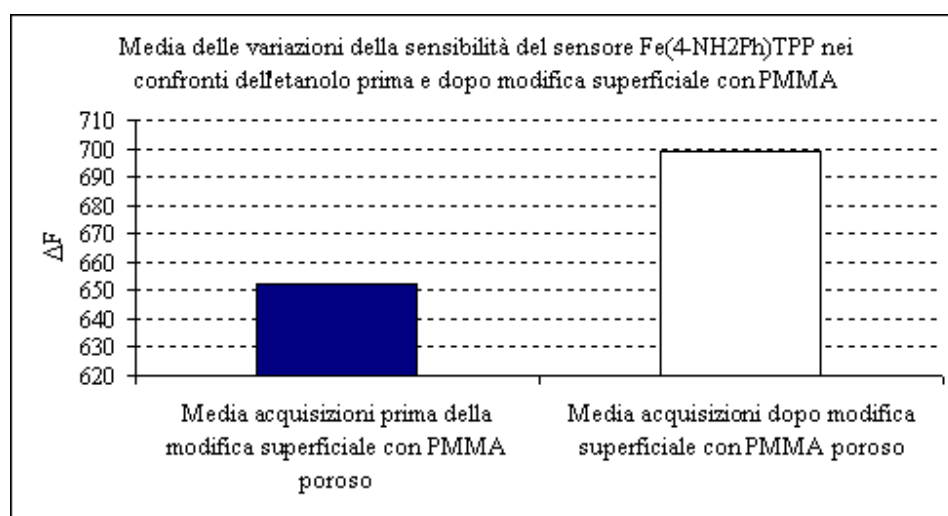


Figura 83: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 83 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 7%.

7.4.1.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 14 sono state riportate nel grafico di figura 84

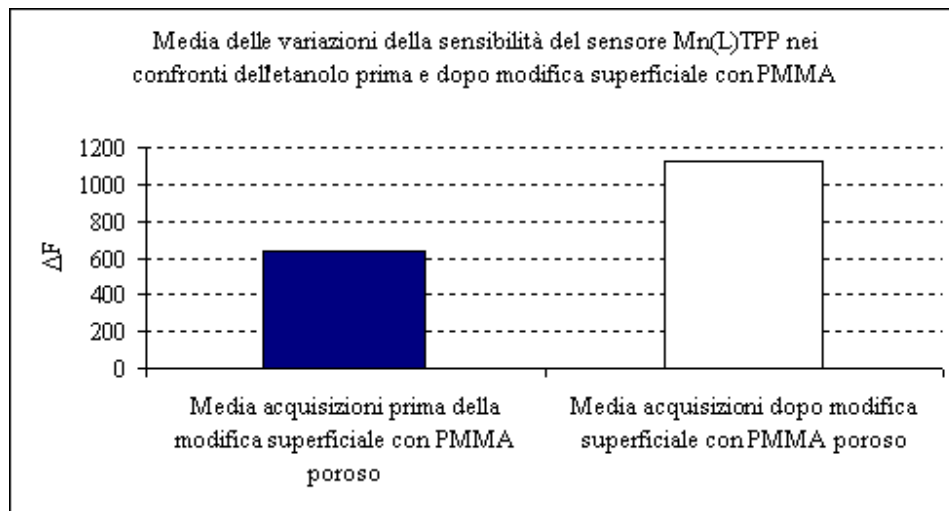


Figura 84: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 84 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 77%.

7.4.2 Isopropanolo

L' isopropanolo è usato comunemente come detergente, come solvente nelle industrie nonché come importante intermedio per sintesi farmaceutiche e cosmetiche.

Usato spesso per la pulizia di dispositivi ottici (lenti, obiettivi fotografici, microscopi) ed elettronici, in quanto rispetto l'alcool etilico etanolo aggredisce meno i delicati rivestimenti superficiali di questi dispositivi.

Importante ruolo in campo biologico, infatti serve a far precipitare RNA dalla fase acquosa.

Sensibilità dei sensori nei confronti dell'isopropanolo prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	2486	2266	829	1208	849	823
2	2531	2302	843	1238	852	861
3	2532	2301	868	1245	853	868
4	2524	2293	874	1244	863	869
5	2534	2300	883	1250	870	878
6	2515	2288	865	1234	862	857
7	2514	2293	875	1224	867	842
8	2516	2312	845	1262	863	856
9	2540	2305	854	1215	853	835
10	2514	2285	865	1272	861	847
Media acquisizioni	2520,6	2294,5	860,1	1239,2	859,3	853,6

Sensibilità dei sensori nei confronti dell'isopropanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	1362	2485	1001	1136	726	1252
2	1299	2463	968	1131	719	1277
3	1234	2464	975	1138	723	1324
4	1227	2509	1011	1164	743	1334
5	1410	2485	1018	1156	737	1288
6	1232	2475	998	1146	732	1309
7	1329	2483	983	1155	726	1268
8	1276	2495	993	1142	730	1368
9	1213	2458	1014	1128	737	1248
10	1316	2492	984	1147	725	1392
Media acquisizioni	1289,8	2480,9	994,5	1144,3	729,8	1306

Tabella 15: acquisizioni dei sensori in presenza di isopropanolo prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.4.2.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 15 sono state riportate nel grafico di figura 85

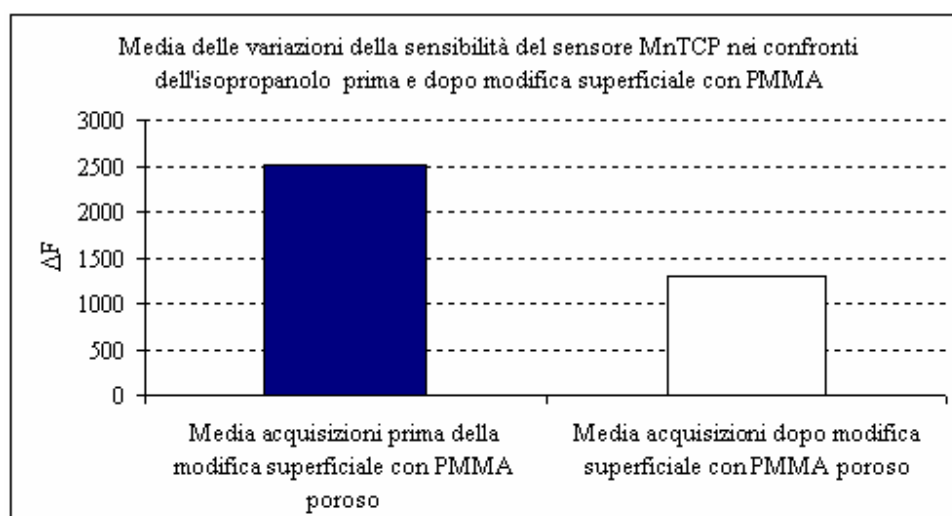


Figura 85: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isopropanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 85 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 48%.

7.4.2.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 15 sono state riportate nel grafico di figura 86

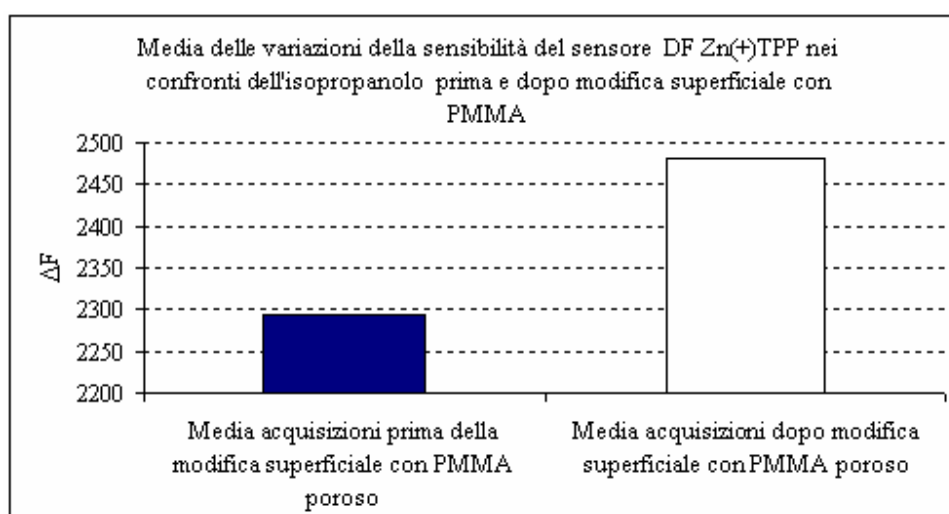


Figura 86: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isopropanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 86 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(+)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 8%.

7.4.2.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 15 sono state riportate nel grafico di figura 87

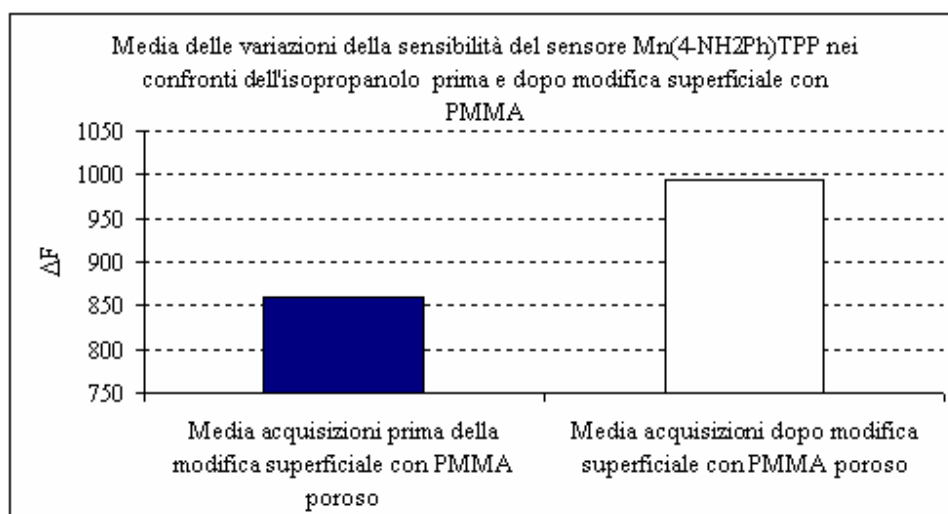


Figura 87: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isopropanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 87 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 15%.

7.4.2.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 15 sono state riportate nel grafico di figura 88

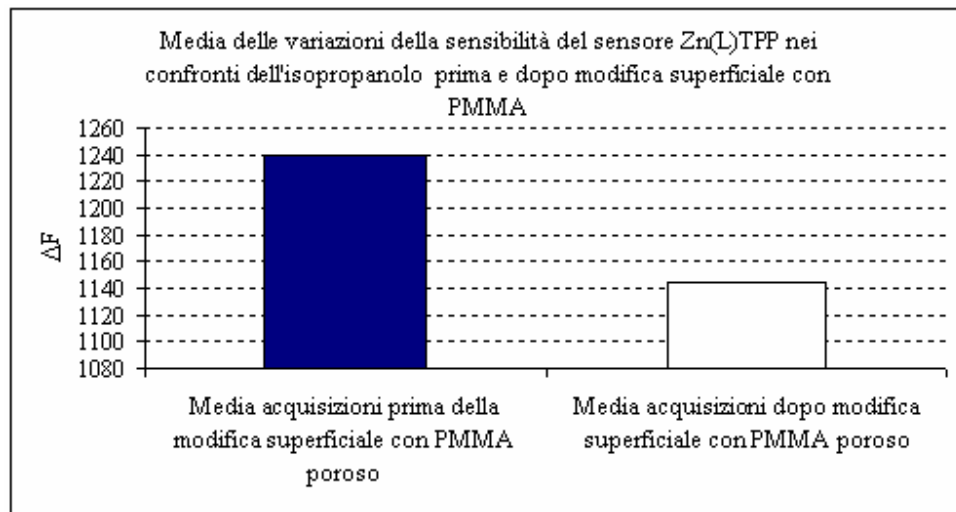


Figura 88: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isopropanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 88 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 7%.

7.4.2.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 15 sono state riportate nel grafico di figura 89

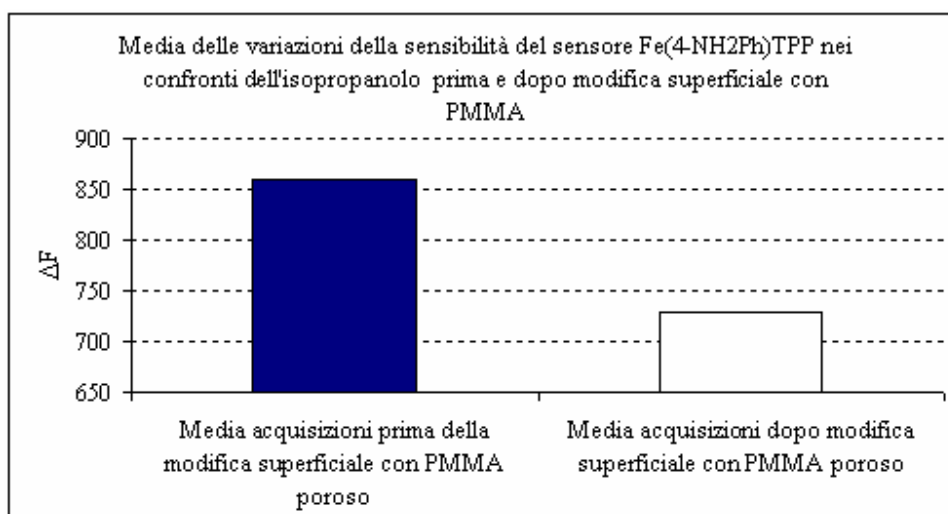


Figura 89: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isopropanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 89 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 15%.

7.4.2.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 15 sono state riportate nel grafico di figura 90

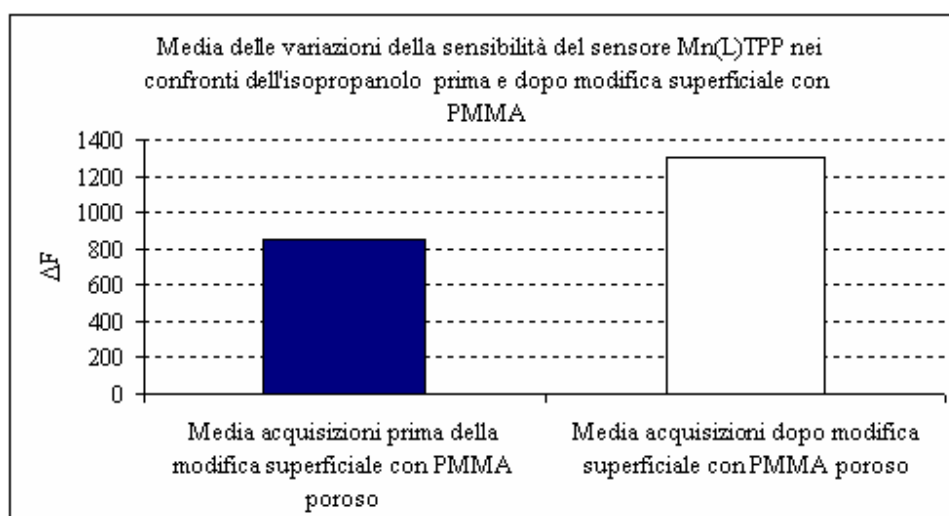


Figura 90: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isopropanolo dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 90 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 52%.

7.4.3 Conclusioni

nel caso della famiglia degli alcool, dai grafici delle medie delle variazioni della sensibilità dei sensori ottenuti dalla tabella 10, tranne che per i sensori MnTCP e Mn(L)TPP in cui si nota una evidente variazione, per gli altri sensori non si nota un abbassamento della sensibilità dei sensori modificati con PMMA poroso, rispetto agli stessi non modificati con PMMA poroso.

7.5 Aldeidi

Le aldeidi portano legato al gruppo carbonilico almeno un idrogeno, mentre l'altro gruppo può essere un secondo idrogeno o un gruppo alchilico o arilico. Sono molto importanti da un punto sensoristico perché nella famiglia delle aldeidi rientrano tutte quelle molecole, responsabili degli aromi, per esempio la cinnamaldeide porta con sé il classico aroma di cannella oppure l'aldeide vanillica (vanillina), che conferisce il tipico aroma di vaniglia.

7.5.1 Benzaldeide

Tale composto è il più semplice della categoria delle aldeidi aromatiche nonché quello più sfruttato a livello industriale. Liquido incolore con un piacevole e caratteristico odore di mandorla, è infatti un importante componente dell'aroma delle mandorle. Può essere estratta da diverse fonti naturali fra cui l'albicocca o la ciliegia. Il suo principale utilizzo è quello di precursore di diversi composti organici, farmaci e come additivi per alcuni tipi di plastica.

Sensibilità dei sensori nei confronti della benzaldeide prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	1718	1273	557	704	496	619
2	1580	1180	483	536	454	480
3	1410	1080	524	467	421	542
4	1650	1218	583	712	364	467
5	1685	1317	339	743	515	605
6	1371	1051	427	642	240	743
7	1933	888	566	678	356	440
8	1851	1317	512	850	433	850
9	1371	1061	278	586	500	666
10	1690	906	448	685	439	565
Media acquisizioni	1625,9	1129,1	471,7	660,3	421,8	597,7

Sensibilità dei sensori nei confronti della benzaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH2Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	1463	803	249	436	400	313
2	1338	715	360	506	290	259
3	1487	916	257	622	342	449
4	1384	706	335	477	325	268
5	1287	986	252	556	311	446
6	1528	713	417	459	210	376
7	1279	600	246	634	254	493
8	1400	716	290	483	223	408
9	1373	770	407	377	330	329
10	1329	935	251	482	233	440
Media acquisizioni	1386,8	786	306,4	503,2	291,8	378,1

Tabella 16: acquisizioni dei sensori in presenza di benzaldeide prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.5.1.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 16 sono state riportate nel grafico di figura 91

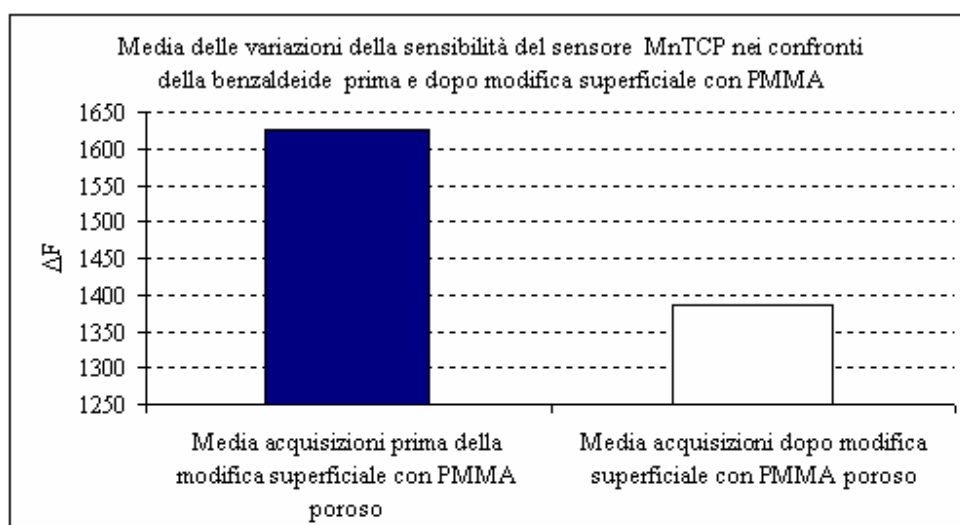


Figura 91: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della benzaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 91 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 14%.

7.5.1.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 16 sono state riportate nel grafico di figura 92

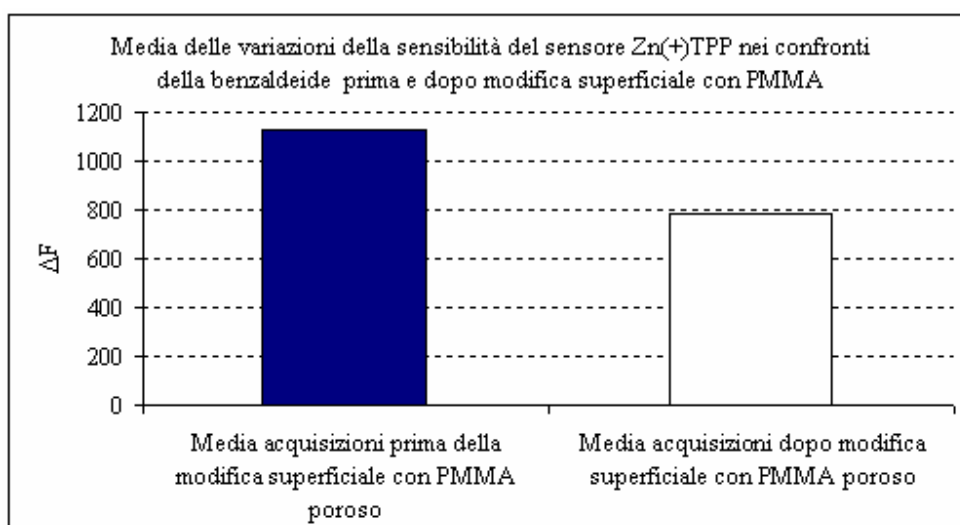


Figura 92: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della benzaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 92 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(+)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 30%.

7.5.1.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 16 sono state riportate nel grafico di figura 93

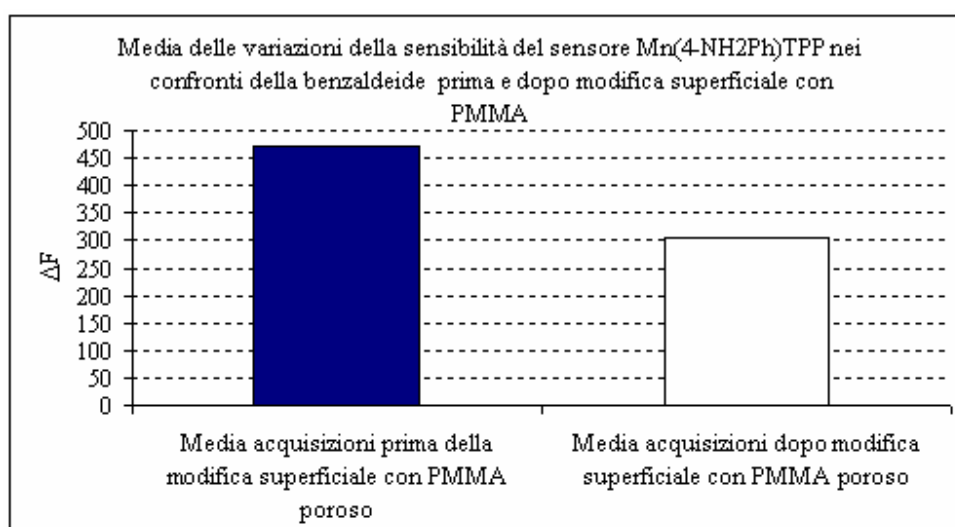


Figura 93: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della benzaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 93 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 35%.

7.5.1.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 16 sono state riportate nel grafico di figura 94

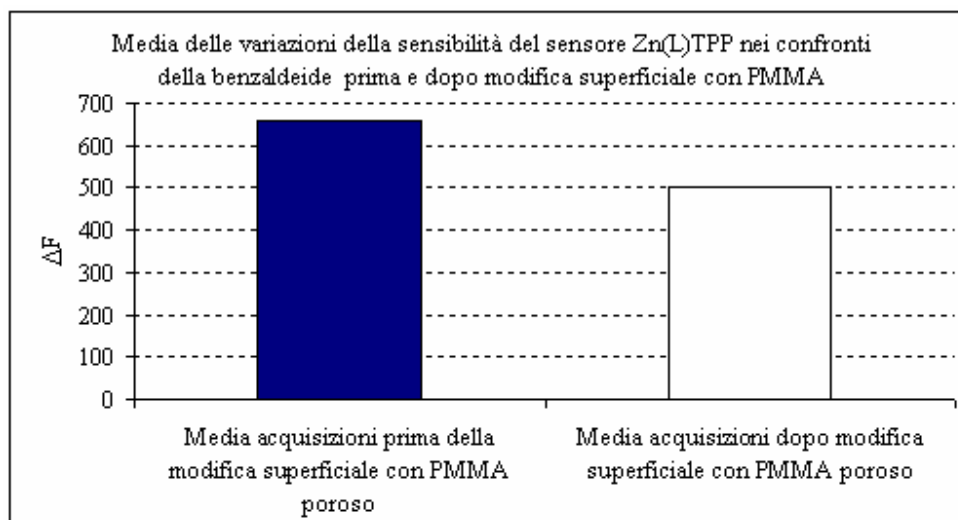


Figura 94: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della benzaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 94 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 23%.

7.5.1.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 16 sono state riportate nel grafico di figura 95

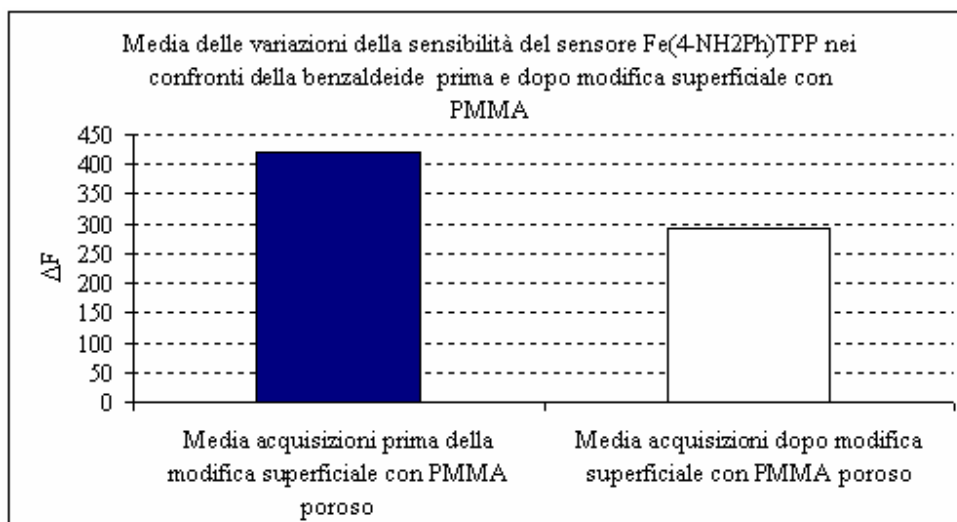


Figura 95: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della benzaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 95 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 30%.

7.5.1.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 16 sono state riportate nel grafico di figura 96

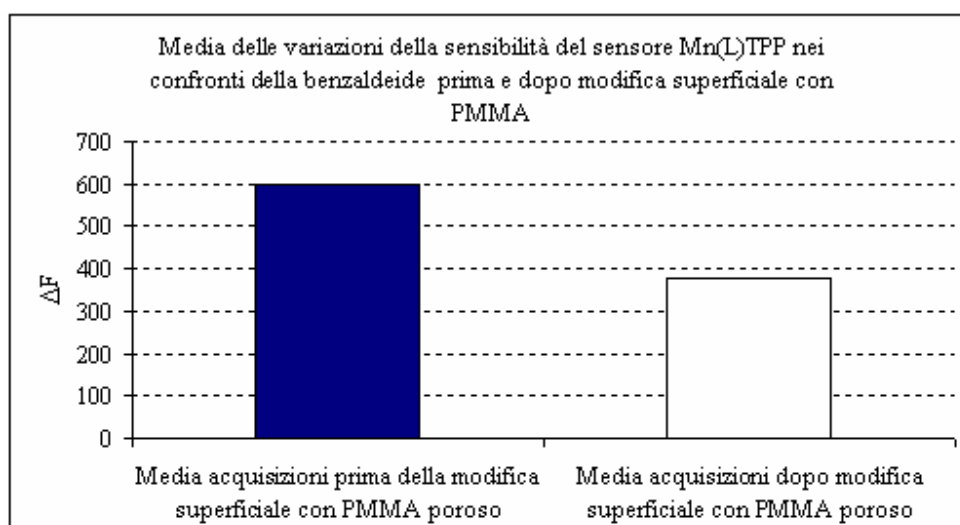


Figura 96: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della benzaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 96 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 36%.

7.5.2 Cinnamaldeide

La cinnamaldeide è il principale componente dell'olio di cannella molto usata come aroma nell'industria farmaceutica.

Sensibilità dei sensori nei confronti della cinnamaldeide prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	615	583	215	305	209	250
2	525	496	185	296	180	209
3	568	423	197	299	187	224
4	588	743	223	303	265	265
5	546	437	211	301	211	227
6	650	823	265	293	257	230
7	450	510	210	299	220	318
8	348	677	232	307	281	276
9	434	466	188	297	263	336
10	743	823	267	309	225	280
Media acquisizioni	546,7	598,1	219,3	300,9	229,8	261,5

Sensibilità dei sensori nei confronti della cinnamaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	240	211	131	110	52	77
2	184	175	86	72	53	62
3	193	147	71	59	23	81
4	160	169	66	64	42	48
5	187	160	111	95	45	62
6	230	130	72	57	38	50
7	155	110	58	48	30	72
8	201	137	52	72	46	36
9	156	114	76	48	28	60
10	131	148	76	54	33	31
Media acquisizioni	183,7	150,1	79,9	67,9	39	57,9

Tabella 17: acquisizioni dei sensori in presenza di cinnamaldeide prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.5.2.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MTCP riportate nella tabella 17 sono state riportate nel grafico di figura 97

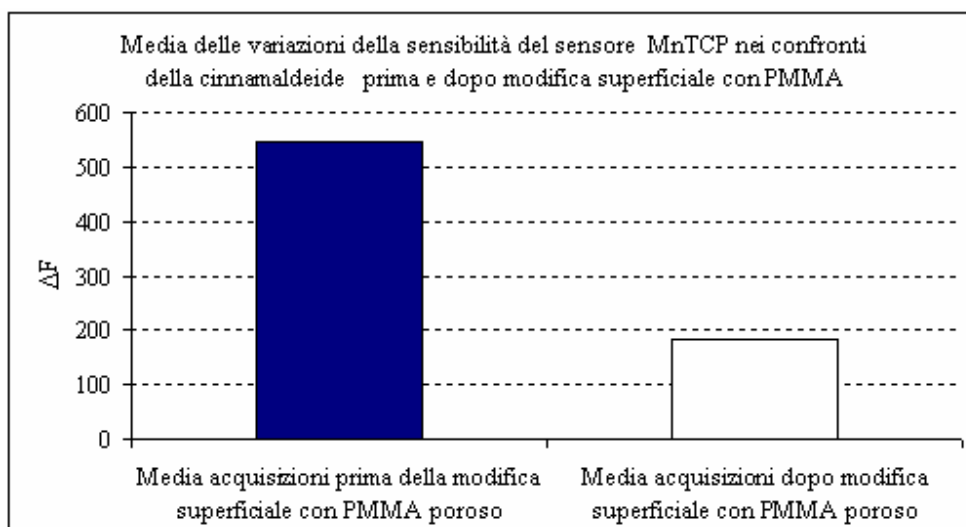


Figura 97: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della cinnamaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 97 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 66.4%.

7.5.2.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 17 sono state riportate nel grafico di figura 98

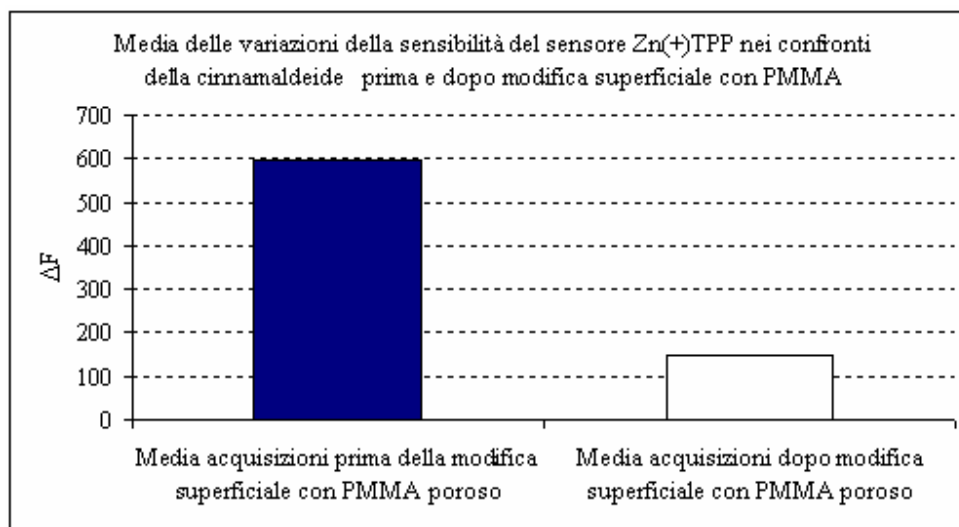


Figura 98 : variazione della sensibilità del sensore nei confronti della cinnamaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 98 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(+)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 74%.

7.5.2.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 17 sono state riportate nel grafico di figura 99

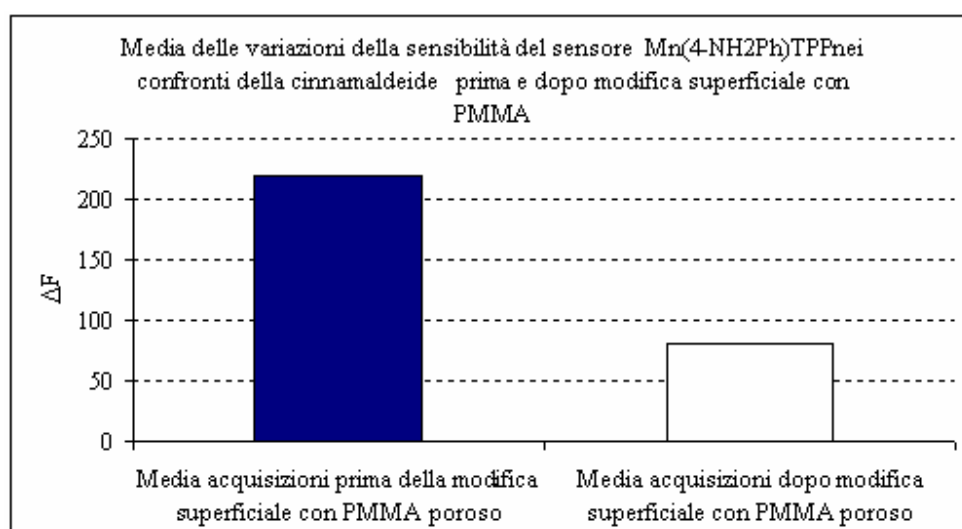


Figura 99: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della cinnamaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 99 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 63%.

7.5.2.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 17 sono state riportate nel grafico di figura 100

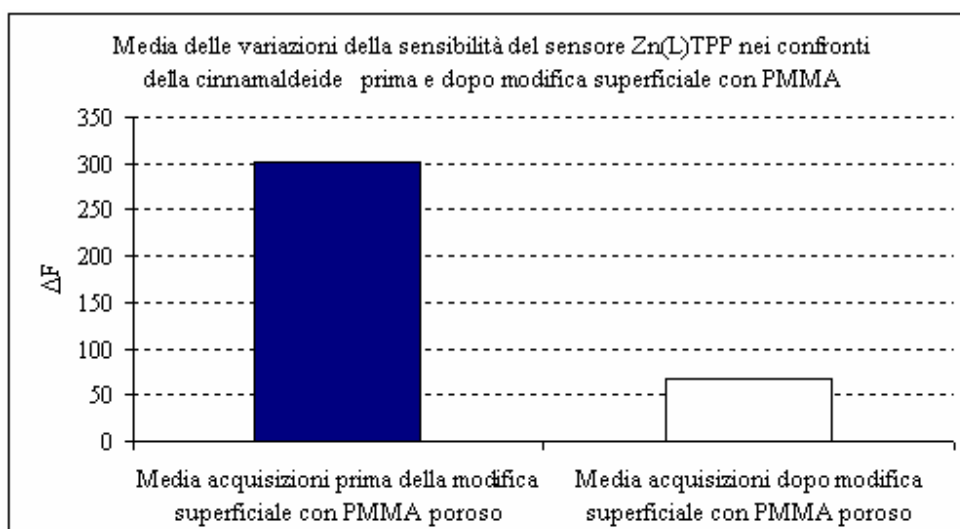


Figura 100: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della cinnamaldeide dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 100 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 77%.

7.5.2.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 17 sono state riportate nel grafico di figura 101

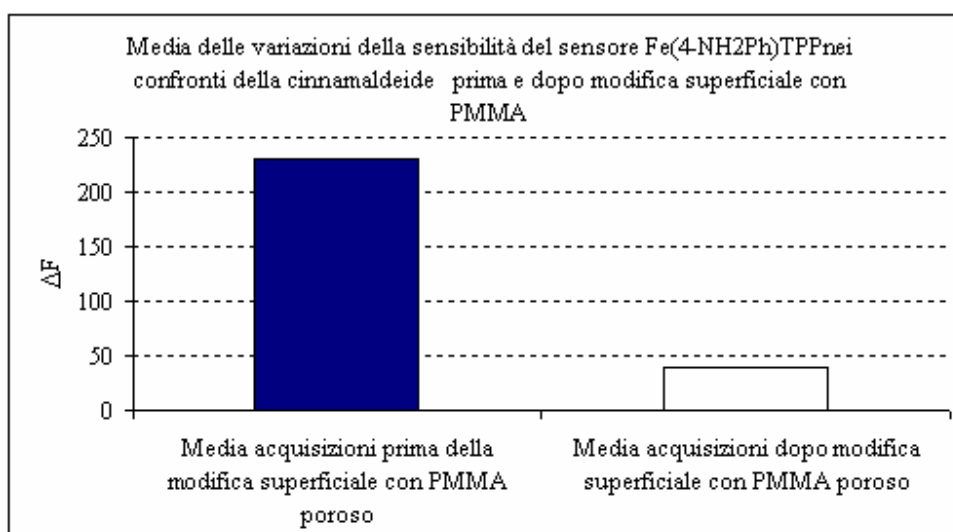


Figura 101: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della cinnamaldehyde dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 101 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 83%.

7.5.2.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 17 sono state riportate nel grafico di figura 102

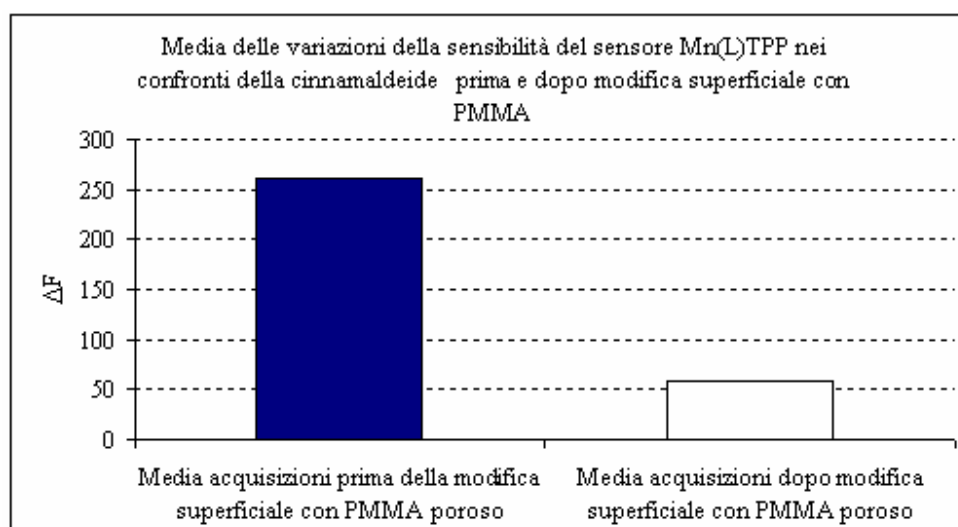


Figura 102: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della cinnamaldehyde dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 102 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 77%.

7.5.3 Conclusioni

nel caso della famiglia delle aldeidi, dai grafici delle medie delle variazioni della sensibilità dei sensori ottenuti dalla tabella 17, si notava un generale decremento della sensibilità dei

sensori modificati con PMMA poroso sugli stessi senza PMMA poroso superficiale, con un *range* abbastanza ampio che andava dal 14% nel caso del MnTCP + PMMA per la benzaldeide fino ad un decremento di oltre 80% per il Fe(4-NH₂Ph)TPP + PMMA nei confronti della cinnamaldeide, tranne che per i sensori MnTCP e Mn(L)TPP in cui si nota una evidente variazione, per gli altri sensori non si nota un abbassamento della sensibilità dei sensori modificati con PMMA poroso, rispetto agli stessi non modificati con PMMA poroso.

7.6 Esteri

Sono composti organici piuttosto frequenti in natura, in particolare nei frutti. Il tipico odore di ogni frutto è proprio dovuto all'estere che contiene: ad esempio acetato di propile nella pera, acetato di isoamile nella banana, acetato di benzile nella pesca, pentanoato di isoamile nella mela ecc. Vengono largamente usati nella produzione alimentare come additivi con funzione aromatizzante. Attualmente, gli esteri usati dall'industria alimentare sono tutti ottenuti per sintesi poiché l'estrazione dalla fonte naturale è più costosa.

7.6.1 Etile acetato

A temperatura ambiente si presenta come un liquido volatile, incolore e dal gradevole odore fruttato; nel vino (indice di invecchiamento) è un composto molto infiammabile, irritante. Trova largo uso come solvente per vernici, resine e colle essendo relativamente meno tossico di altri solventi clorurati.

Sensibilità dei sensori nei confronti del etile acetato prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	4565	3382	1477	1733	1231	1980
2	4326	3233	1512	1704	1203	1952
3	4310	3059	1419	1641	1122	1926
4	4425	3543	1454	1709	1251	1955
5	4267	3267	1475	1679	1144	2009
6	4221	3166	1447	1615	1176	1929
7	4464	3220	1431	1690	1187	1891
8	4232	3071	1469	1647	1155	2032
9	4160	2972	1392	1591	1083	1965
10	4354	3155	1551	1669	1171	1920
Media acquisizioni	4332,4	3206,8	1462,7	1667,8	1172,3	1955,9

Sensibilità dei sensori nei confronti del etile acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	4162	3583	2864	2226	1396	2590
2	4321	3426	3018	2328	2162	2640
3	4619	3507	2670	2490	2264	2720
4	4985	3636	2870	2658	2097	2720
5	4536	3583	2590	2553	1827	2650
6	4876	3529	2260	2458	1200	1800
7	4291	3433	2680	2365	1595	3140
8	4700	3533	2700	2742	2384	2120
9	5237	3709	1840	1664	1066	2280
10	3450	3471	2750	1200	1714	2240
Media acquisizioni	4517,7	3541	2624,2	2268,4	1770,5	2490

Tabella 18: acquisizioni dei sensori in presenza di etile acetato prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.6.1.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 18 sono state riportate nel grafico di figura 103

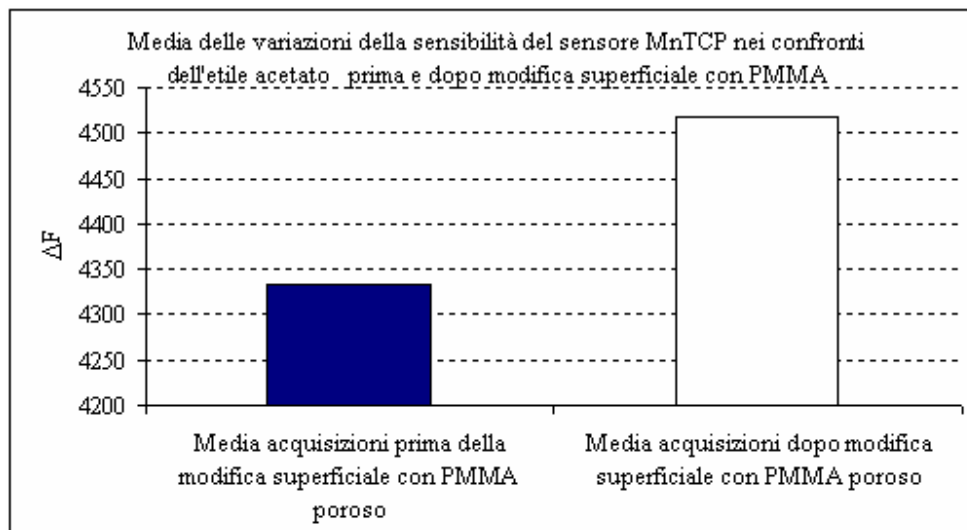


Figura 103: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etile acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 103 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 4%.

7.6.1.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 18 sono state riportate nel grafico di figura 104

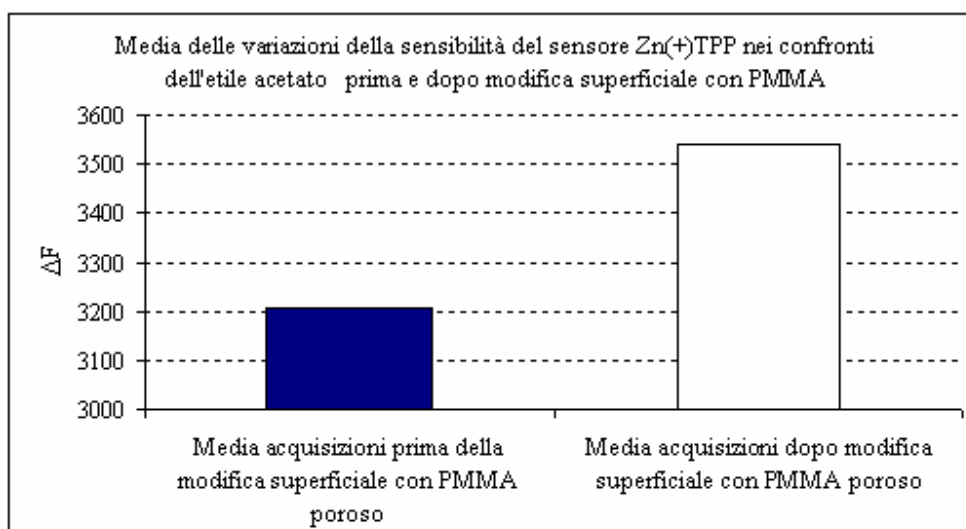


Figura 104: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etile acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 104 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(+)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 10%.

7.6.1.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 18 sono state riportate nel grafico di figura 105

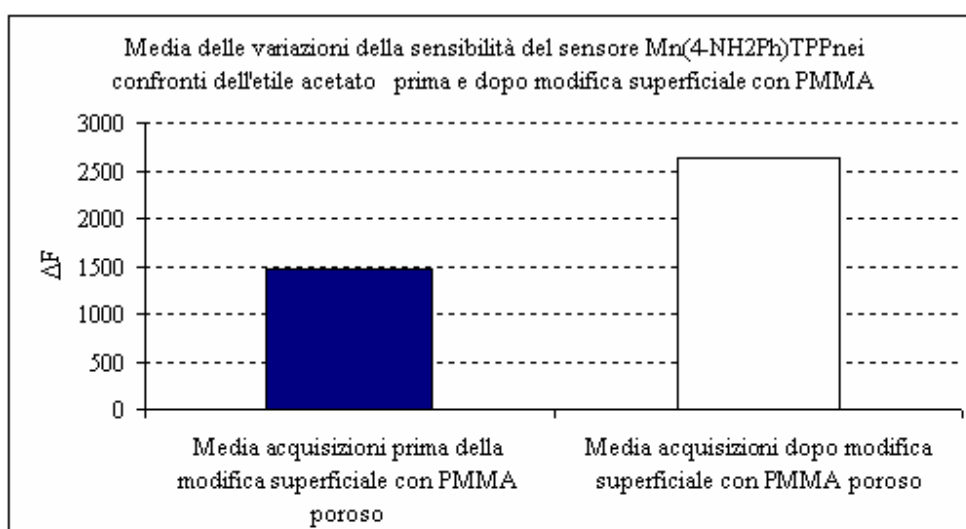


Figura 105: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etile acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 105 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 60%.

7.6.1.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 18 sono state riportate nel grafico di figura 106

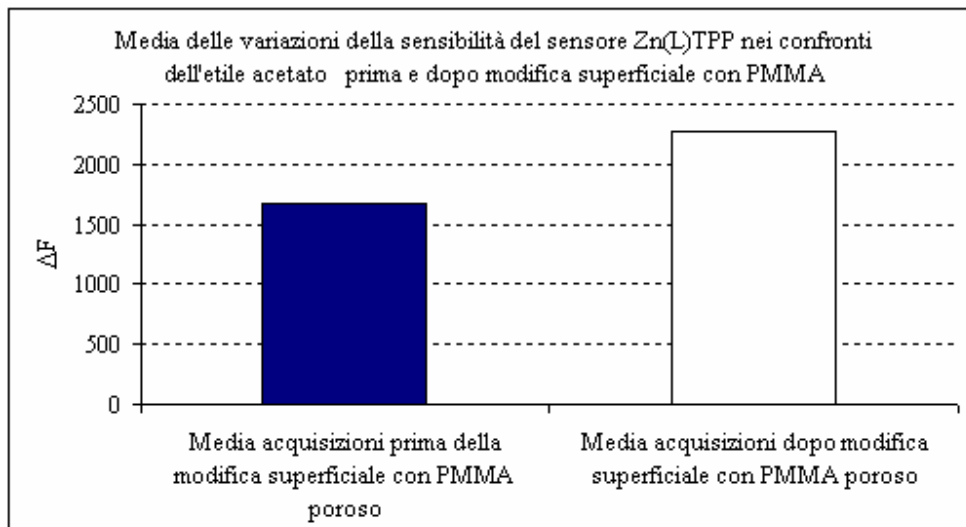


Figura 106: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etile acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 106 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 36%.

7.6.1.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 18 sono state riportate nel grafico di figura 107

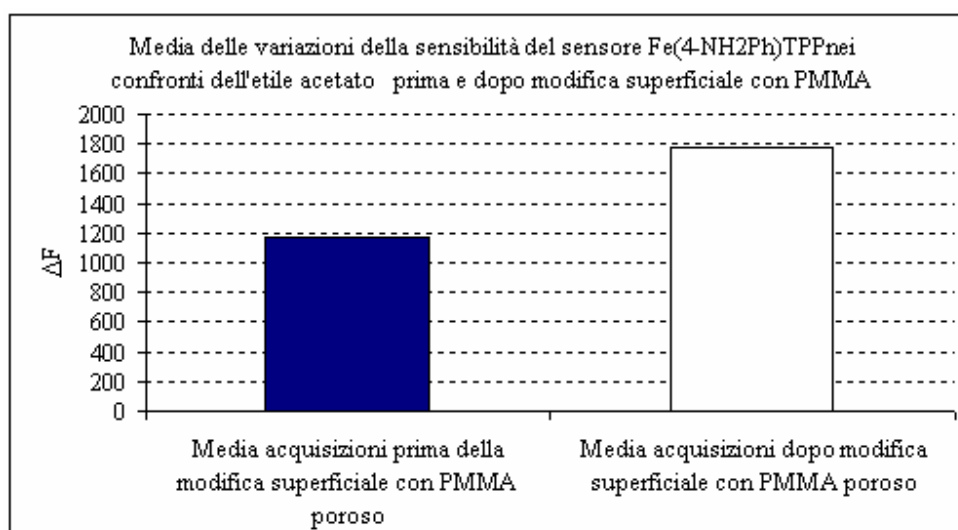


Figura 107: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etile acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 107 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 51%.

7.6.1.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 18 sono state riportate nel grafico di figura 108

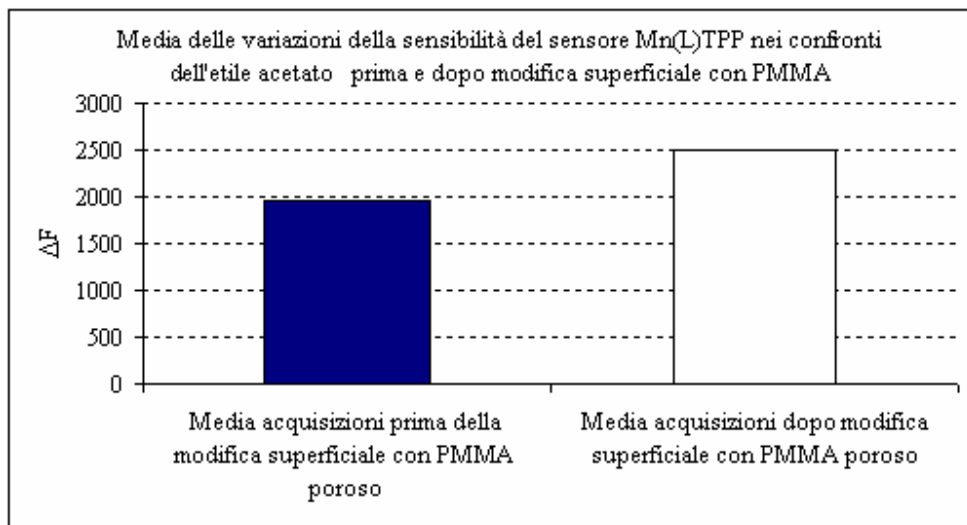


Figura 108: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'etile acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 108 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 27%.

7.6.2 Isoamile acetato

estere che da il tipico aroma di banana, si trova normalmente nel vino (indice di invecchiamento) e nella frutta e, viene normalmente usato come solvente, in industria farmaceutica .

Sensibilità dei sensori nei confronti del isoamil acetato prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	2270	1347	575	718	645	1244
2	2309	1441	704	870	748	1111
3	2711	1436	846	995	880	1218
4	2423	1387	956	425	923	1487
5	1310	1367	404	1274	778	1603
6	2221	1406	1274	1090	880	1699
7	2726	1432	297	508	1175	467
8	2240	1368	686	657	956	1327
9	2966	1386	450	1487	1274	680
10	2400	1372	1487	510	868	1912
Media acquisizioni	2357,6	1394,2	767,9	853,4	912,7	1274,8

Sensibilità dei sensori nei confronti del isoamil acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	3140	1630	1095	718	749	914
2	3060	1240	909	627	553	1329
3	2590	1370	1015	675	665	872
4	2250	1750	680	861	777	1138
5	3180	1390	404	1047	960	1063
6	2780	1870	1052	771	640	1287
7	2340	1280	520	872	833	1711
8	2800	1660	797	657	1140	1113
9	2940	1750	450	1037	920	1561
10	3120	1760	675	861	660	1321
Media acquisizioni	2820	1570	759,7	812,6	789,7	1230,9

Tabella 19: acquisizioni dei sensori in presenza di isoamil acetato prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.6.2.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 19 sono state riportate nel grafico di figura 109

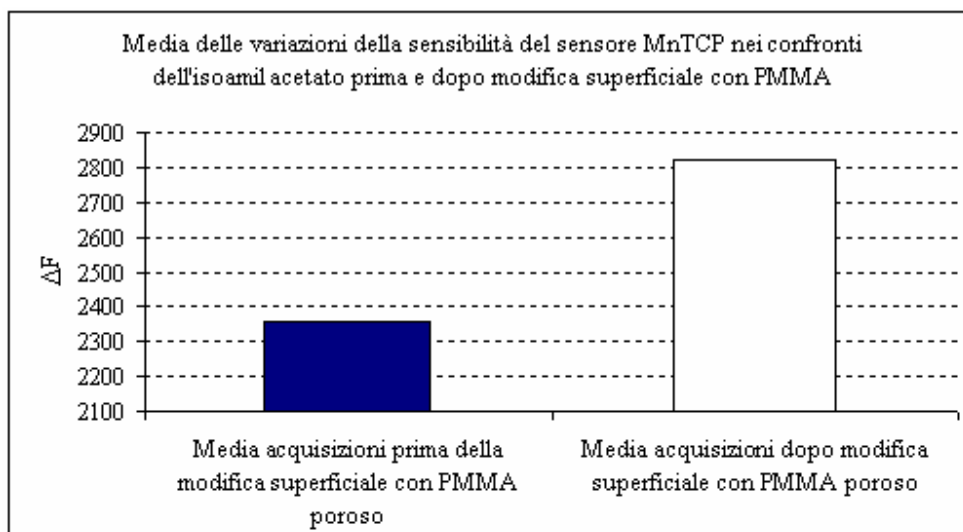


Figura 109: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isoamil acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 109 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 19%.

7.6.2.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 19 sono state riportate nel grafico di figura 110

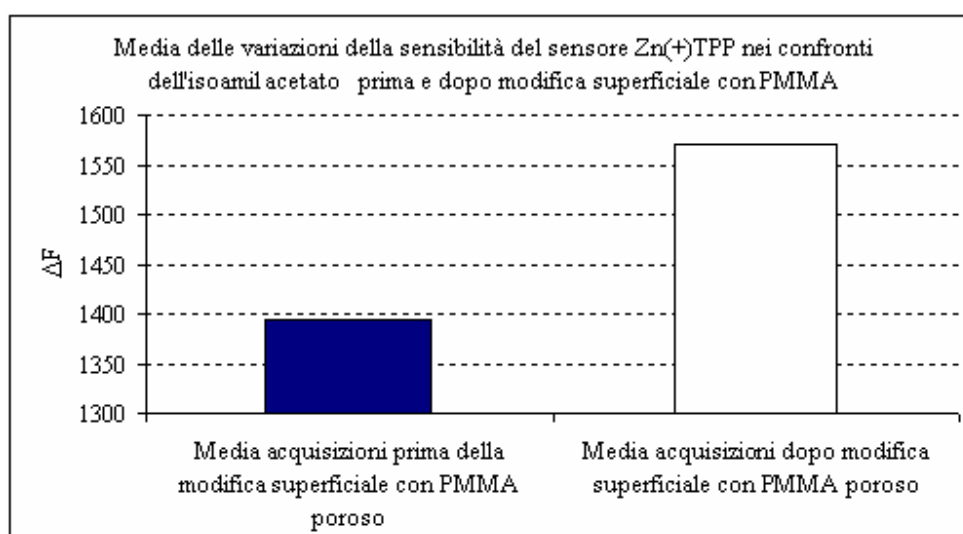


Figura 110: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isoamil acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 110 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(+)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 12%.

7.6.2.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 19 sono state riportate nel grafico di figura 111

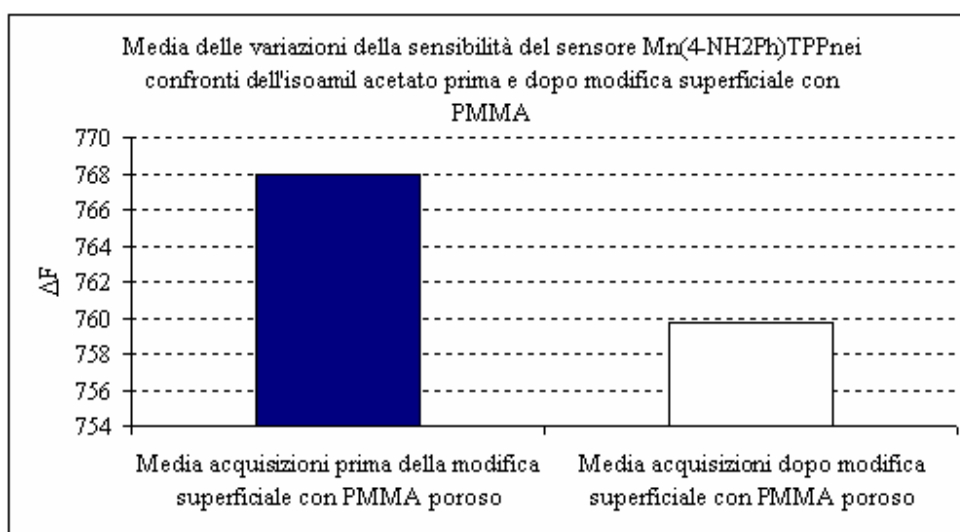


Figura 111: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isoamil acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 111 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 1%.

7.6.2.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 19 sono state riportate nel grafico di figura 112

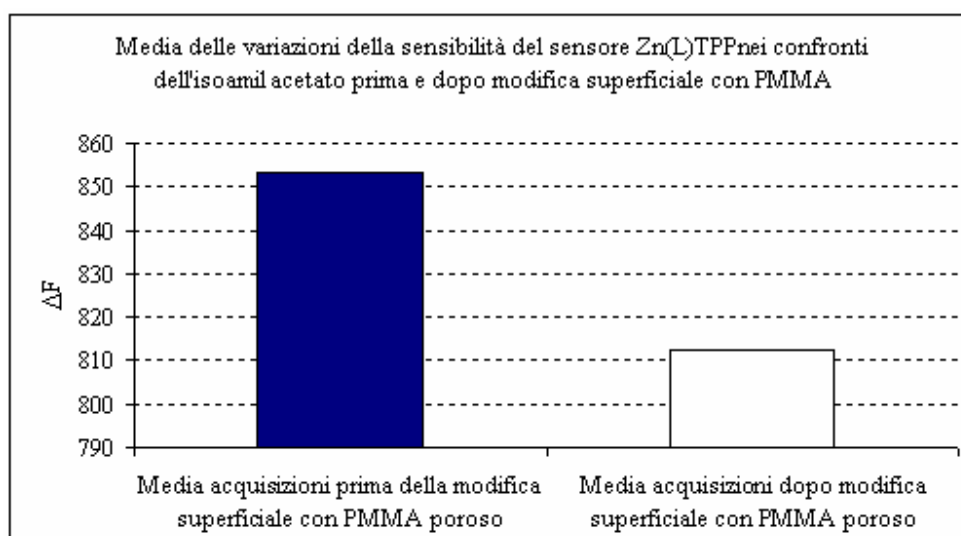


Figura 112: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isoamil acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 112 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 5%.

7.6.2.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 19 sono state riportate nel grafico di figura 113

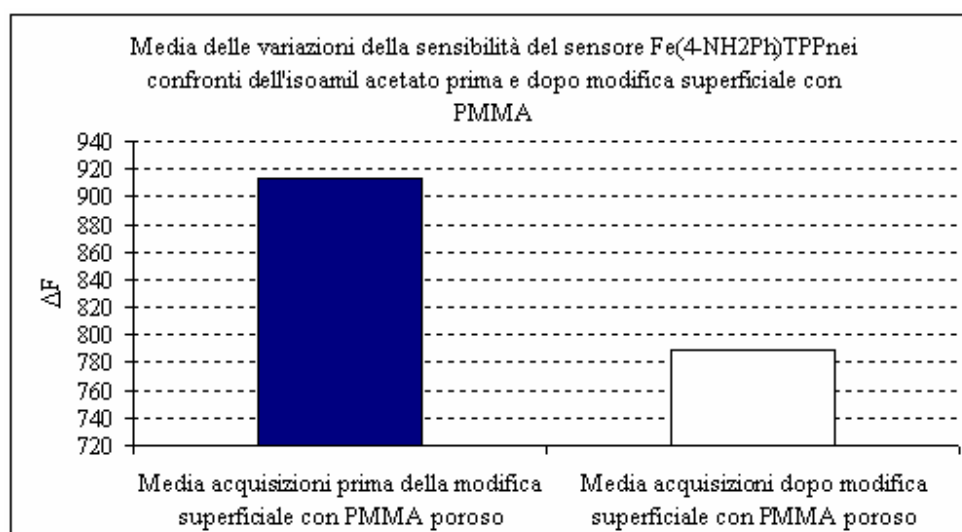


Figura 113: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isoamil acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 113 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 13%.

7.6.2.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 19 sono state riportate nel grafico di figura 114

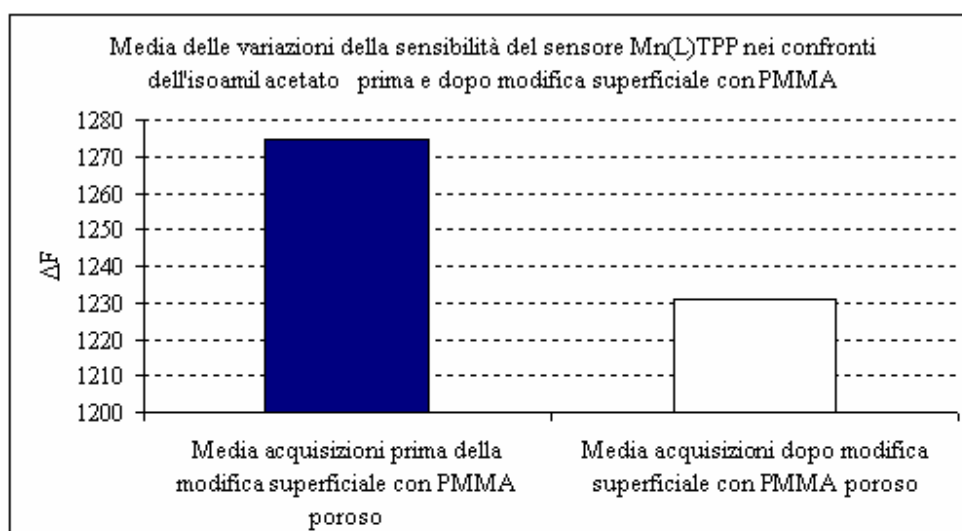


Figura 114: variazione della sensibilità del sensore nei confronti dell'isoamil acetato dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 114 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 5%.

7.6.3 Conclusioni

Dai grafici delle medie delle variazioni della sensibilità dei sensori per gli esteri , non si notavano decrementi significativi nelle sensibilità dei vari sistemi sensori + PMMA, rispetto agli stessi sistemi prima della modifica superficiale con PMMA poroso.

7.7 Ammine

Sono composti organici contenenti azoto; si possono considerare composti derivati dall'ammoniaca per sostituzione di uno, due o tre atomi di idrogeno con altrettanti gruppi alchilici o acrilici. Nel campo alimentare sono importanti indicatori della qualità degli alimenti e, quindi, sono importanti per la salute umana, come per esempio l'intossicazione da istamina (HIS). Tra le varie ammine biogene anche la putrescina (PUT), cadaverina (CAD), spermina (SPM), spermidina (SPMD) e trimetilammina (TMA) sono considerate degli importanti indicatori di freschezza.

7.7.1 Dietilammina

Può essere indicatore di un possibile processo di decomposizione, normalmente prodotta da depositi e impianti di depurazione e trattamento di rifiuti solidi e liquami, concerie, scarti animali, industrie di produzione di concimi da residui animali e vegetali

Sensibilità dei sensori nei confronti della dietilammina prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	2788	3120	1068	1550	959	1778
2	2978	2790	1126	1375	926	1500
3	2142	2200	951	1194	853	1767
4	3270	3720	1142	1380	1075	1612
5	2320	3270	972	1649	1274	1380
6	3270	3680	1080	1760	822	1132
7	2160	2790	871	1623	1375	1120
8	2630	2740	1101	1257	1699	1285
9	2390	3700	859	1426	1274	929
10	3230	3750	940	1699	1508	1685
Media acquisizioni	2717,8	3176	1011	1491,3	1176,5	1418,8

Sensibilità dei sensori nei confronti della dietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	1700	2520	869	1189	1076	1096
2	2190	2000	769	983	783	920
3	2290	1890	674	744	628	1023
4	1900	2380	718	937	736	1229
5	2570	2590	630	1063	831	970
6	2090	2330	805	944	622	1280
7	1810	2790	654	1116	1017	850
8	2280	2940	753	930	1262	937
9	1910	2500	706	1080	813	1143
10	2280	2250	746	1156	891	1056
Media acquisizioni	2102	2419	732,4	1014,2	865,9	1050,4

Tabella 20: acquisizioni dei sensori in presenza di dietilammina prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.7.1.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 20 sono state riportate nel grafico di figura 115

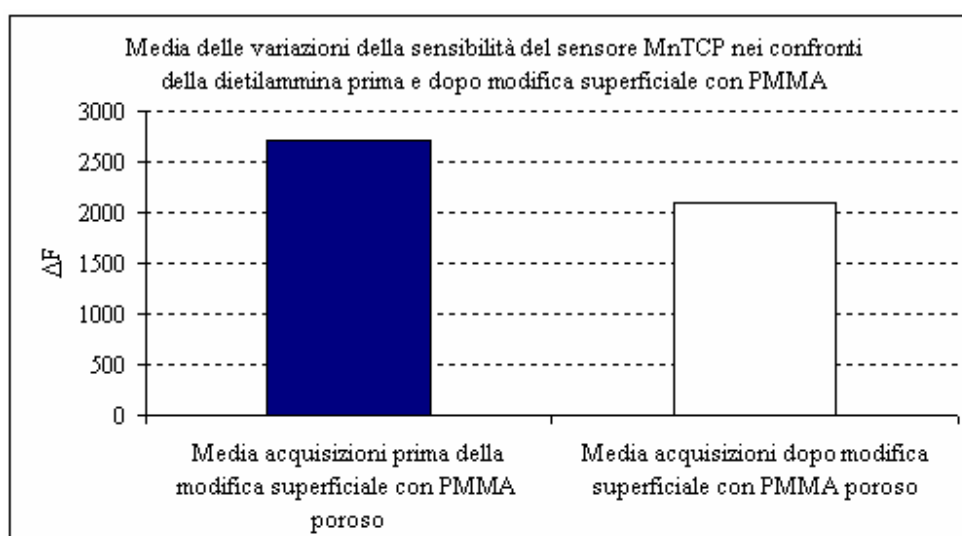


Figura 115: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della dietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 115 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 23%.

7.7.1.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 20 sono state riportate nel grafico di figura 116

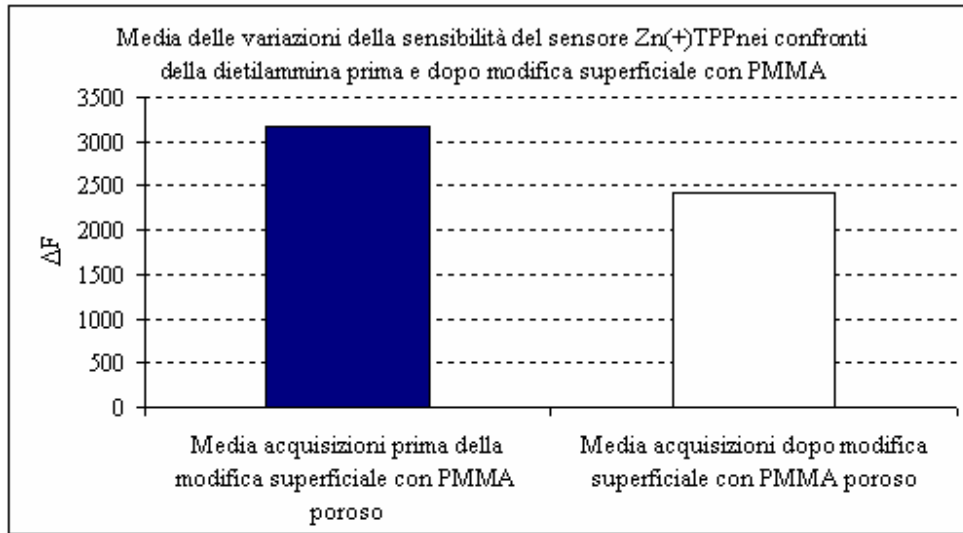


Figura 116: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della dietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 116 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(+)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 24%.

7.7.1.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 20 sono state riportate nel grafico di figura 117

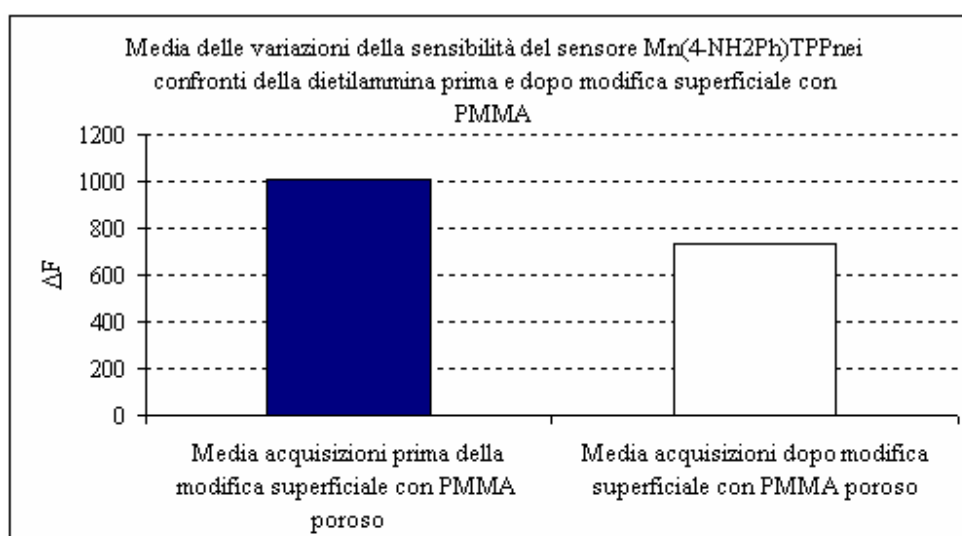


Figura 117: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della dietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 117 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 27%.

7.7.1.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 20 sono state riportate nel grafico di figura 118

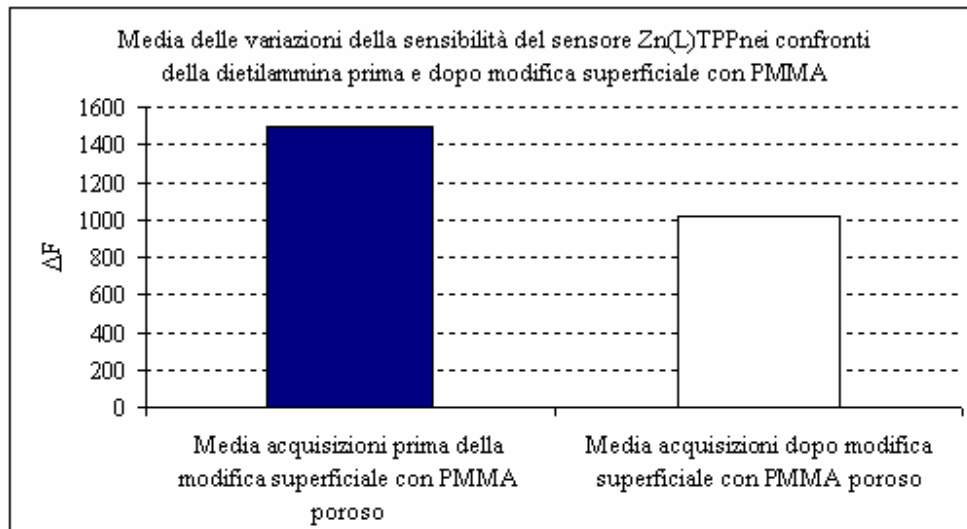


Figura 118: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della dietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 118 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 32%.

7.7.1.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 20 sono state riportate nel grafico di figura 119

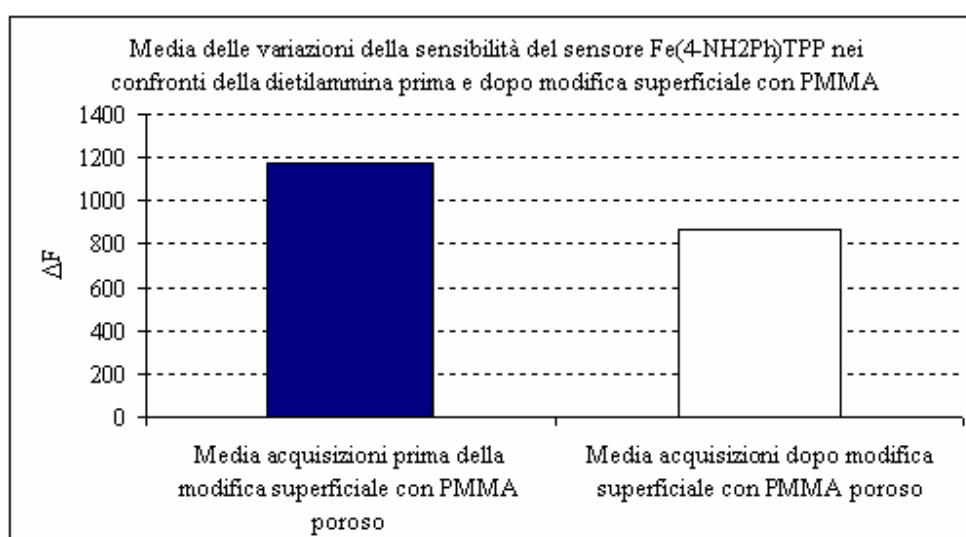


Figura 119: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della dietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 119 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 26%.

7.7.1.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(L)TPP riportate nella tabella 20 sono state riportate nel grafico di figura 120

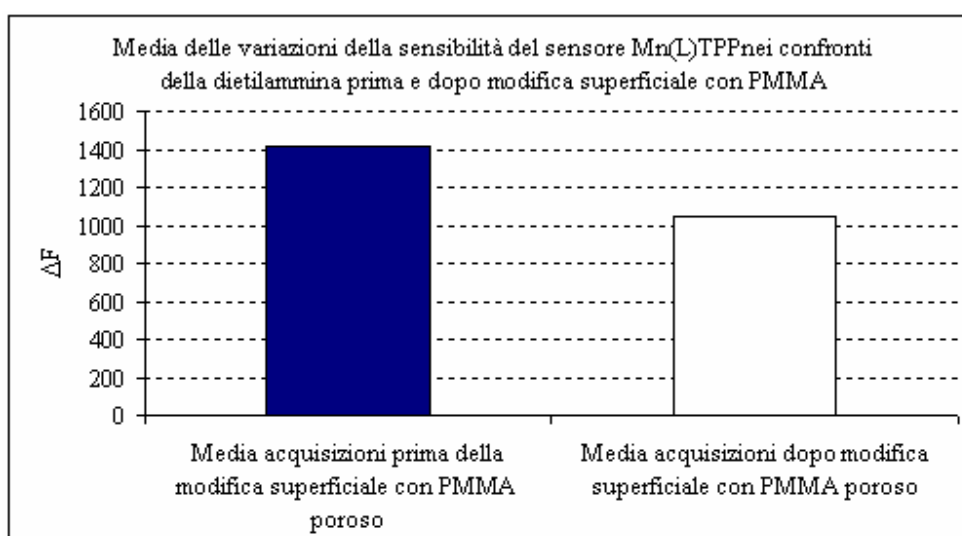


Figura 120: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della dietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 120 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 26%.

7.7.2 Trietilammina

Composto tossico viene rilasciato dalla decomposizione sia animale che vegetale quindi nel campo alimentare risulta importante per stabilire la qualità degli alimenti e, quindi risulta essere importante ai fini della salute umana.

Sensibilità dei sensori nei confronti della trietilammina prima della deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	1829	360	476	638	449	681
2	2300	672	855	898	742	980
3	1810	638	430	531	454	857
4	2204	248	555	372	536	644
5	1918	850	740	929	596	471
6	2231	443	553	651	350	758
7	2655	956	465	627	555	871
8	841	283	653	488	956	734
9	3186	1274	347	694	662	584
10	2626	529	536	472	542	729
Media acquisizioni	2160	625,3	561	630	584,2	730,9

Sensibilità dei sensori nei confronti della trietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA						
N° acquisizione	ΔF MnTCP	ΔF Zn(+)/TPP	ΔF Mn(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Zn(L)/TPP	ΔF Fe(4-NH ₂ Ph)/TPP	ΔF Mn(L)/TPP
1	1710	535	420	432	534	462
2	1500	405	538	654	474	646
3	1170	698	368	731	598	470
4	1210	526	472	465	379	343
5	1530	581	607	571	674	640
6	1810	665	463	465	502	395
7	2070	591	407	402	400	514
8	1670	828	475	571	355	454
9	2270	920	416	389	466	387
10	1950	600	332	565	323	400
Media acquisizioni	1689	634,9	449,8	524,5	470,5	471,1

Tabella 21: acquisizioni dei sensori in presenza di trietilammina prima e dopo modifica superficiale con PMMA

7.7.2.1 Variazione di sensibilità del sensore MnTCP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore MnTCP riportate nella tabella 21 sono state riportate nel grafico di figura 121

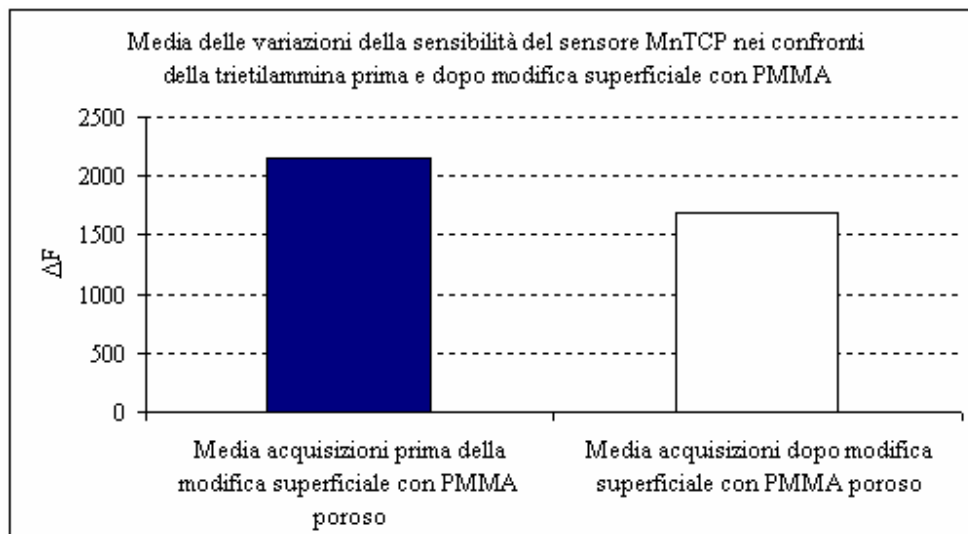


Figura 121: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della trietilammunia dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 121 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 22%.

7.7.2.2 Variazione di sensibilità del sensore Zn(+)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(+)TPP riportate nella tabella 21 sono state riportate nel grafico di figura 122

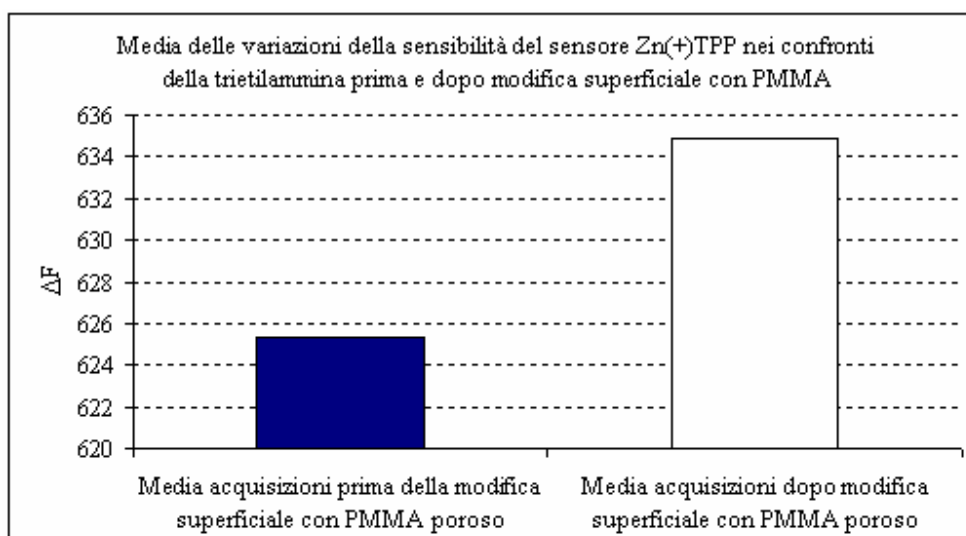


Figura 122: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della trietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 122 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore MnTCP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 2%.

7.7.2.3 Variazione di sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 21 sono state riportate nel grafico di figura 123

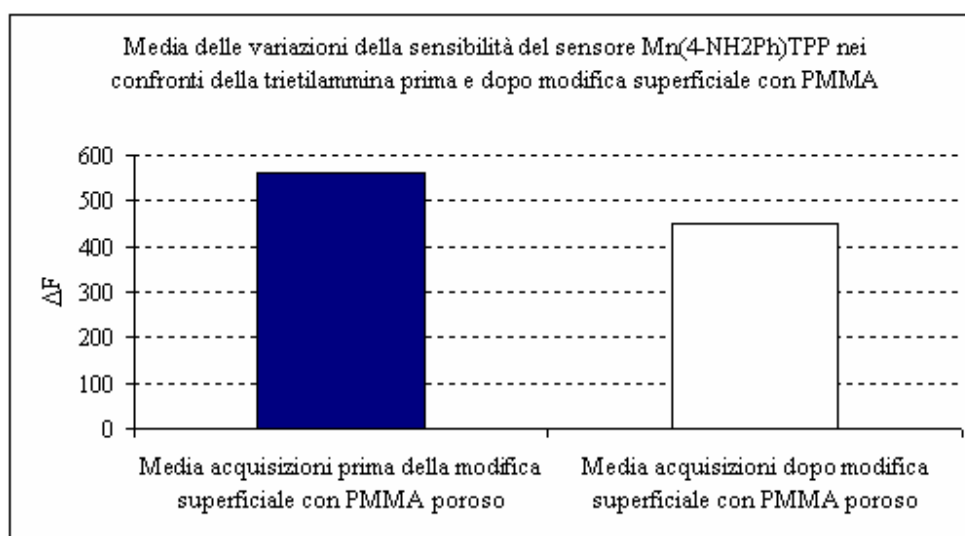


Figura 123: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della trietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 123 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Mn(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 20%.

7.7.2.4 Variazione di sensibilità del sensore Zn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Zn(L)TPP riportate nella tabella 21 sono state riportate nel grafico di figura 124

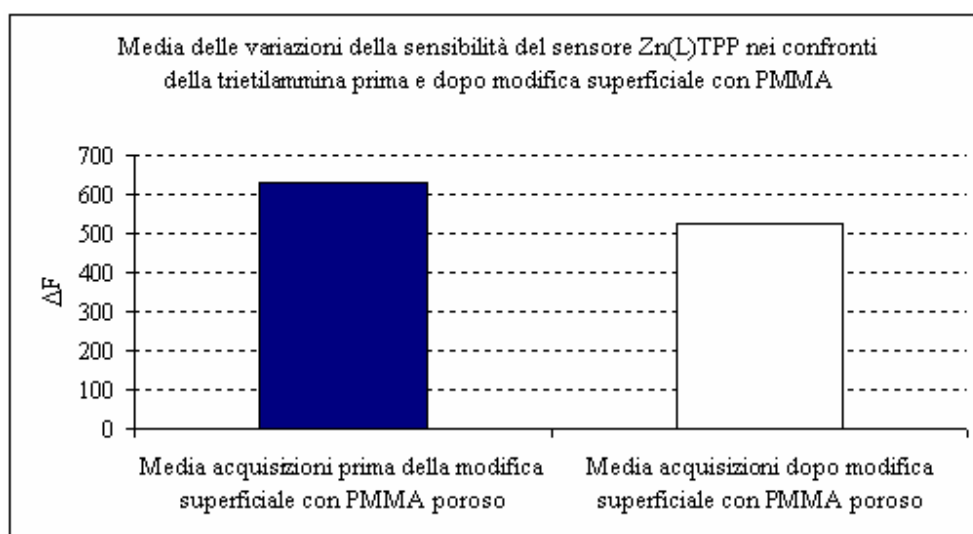


Figura 124: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della trietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 124 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Zn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 17%.

7.7.2.5 Variazione di sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP riportate nella tabella 21 sono state riportate nel grafico di figura 125

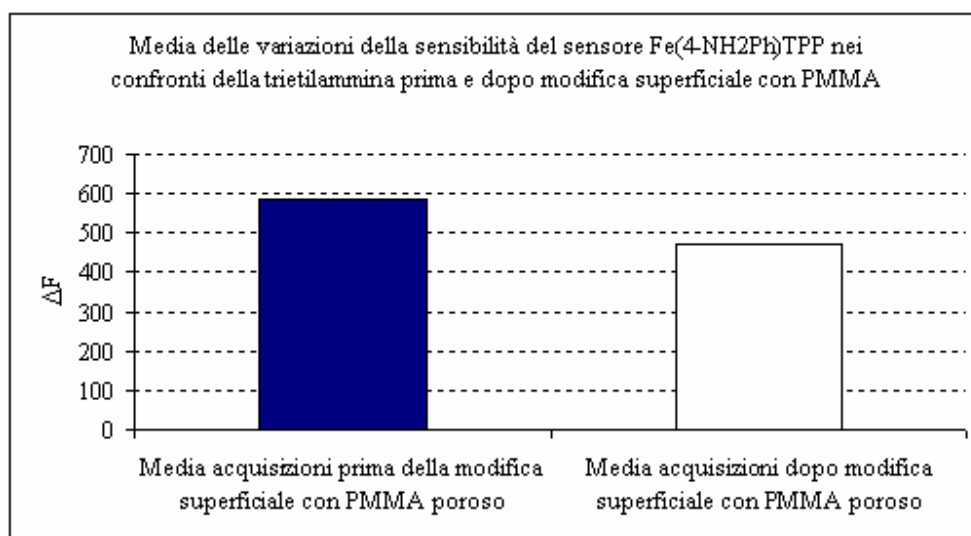


Figura 125: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della trietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 125 risulta un leggero incremento della sensibilità del sensore Fe(4-NH₂Ph)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 20%.

7.7.2.6 Variazione di sensibilità del sensore Mn(L)TPP dopo la modifica superficiale con PMMA poroso.

La media delle acquisizioni sulla sensibilità del sensore Mn(L)TPP nei confronti della trietilammina riportate nella tabella 21 sono state riportate nel grafico di figura 126

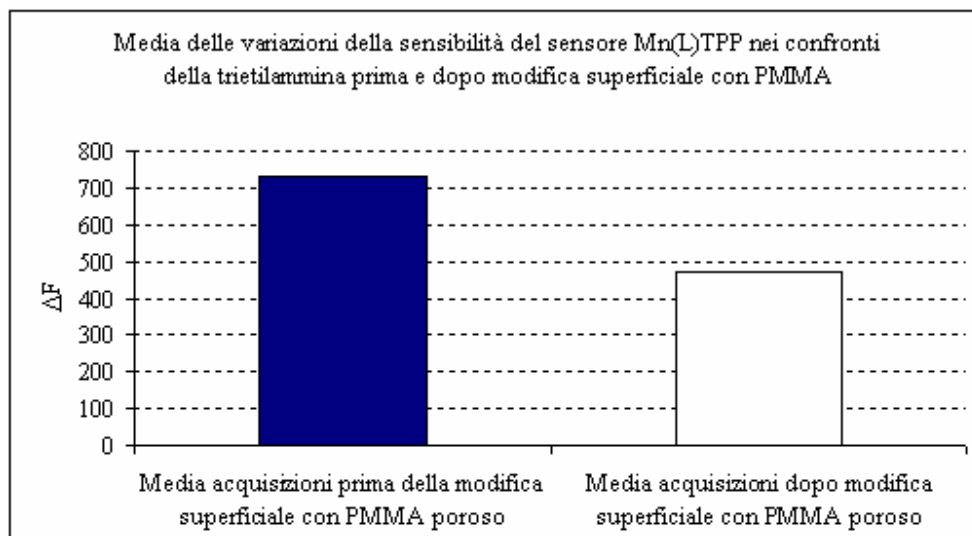


Figura 126: variazione della sensibilità del sensore nei confronti della trietilammina dopo la deposizione dello strato poroso di PMMA

Dal grafico riportato in figura 126 si nota un decremento della sensibilità del sensore Mn(L)TPP modificato superficialmente con PMMA poroso rispetto allo stesso sensore non modificato con PMMA poroso di circa il 35%.

7.7.3 Conclusioni

Nel caso della famiglia delle ammine, anche se in misura leggermente minore rispetto alla famiglia delle aldeidi, si notava un generale peggioramento della sensibilità dei sensori modificati con PMMA poroso sugli stessi senza modifica superficiale con PMMA poroso,

con un *range* che andava dal 16% nel caso del Zn(L)TPP + PMMA per la dietilammina fino ad un decremento di oltre 35% per la Mn(L)TPP + PMMA nei confronti della trietilammina.

CONCLUSIONI

Lo scopo di tale lavoro è stato quello di studiare un metodo per limitare l'interferenza dell'umidità in sensori nano-gravimetrici. All'uopo siamo andati a costruirci un sistema polimerico poroso che presentasse un certo grado di idrofobicità, rappresentato dal PMMA poroso ottenuto per successive polimerizzazioni e deposizioni di monostrati di PMMA tramite tecnica Langmuir-Schaefer direttamente sulla superficie di un sensore. Il sensore è rappresentato da un quarzo oscillante con frequenza fondamentale di 20 MHz, su cui è stato precedentemente depositato un numero di strati di metalloporfirina fino ad ottenere una diminuzione di frequenza di circa 60.000 Hz..

Le variazioni di sensibilità del sistema *sensore* metalloporfirina, prima e dopo la deposizione di 6 strati di PMMA poroso, nei confronti dell'umidità quando questa era presente ad una percentuale pari al 40% e al 80% evidenziano un decremento della sensibilità tra il 65% ed il 74%.

Non si nota un significativo decremento della sensibilità dei sensori prima e dopo la deposizione di 6 strati di PMMA poroso nei confronti di alcuni composti che presentano *gruppi funzionali* di interesse nel campo della sensoristica ad eccezione delle famiglie delle aldeidi e delle ammine in cui si nota un sostanziale decremento della sensibilità tra il 14% e 83%.

Tutto questo ci porta alla conclusione che, la tecnica sviluppata in questo lavoro di tesi, ossia quella di depositare un numero di strati di PMMA poroso idrofobico su dei sensori nano-gravimetrici, potrebbe rappresentare un valido metodo per minimizzare l'influenza negativa dell'umidità sulla misurazione.

RIFERIMENTI

1. B. R. Eggins, *Chemical Sensors and Biosensors (Analytical Techniques in the Sciences)*, Wiley- VCH, (2002).
2. C. Lu, A. W. Czanderna (eds.), *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*, Elsevier, Amsterdam (1984).
3. A. Arnau, (edt.), *Piezoelectric Transducers and Applications*, Springer, Heidelberg (2004).
4. J.W. Grate, *Chem. Rev.* 100, 2627 (2000).
5. *Piezoelectric Sensors*, edited by A.J.C. Steinem and A. Janshoff, Springer, Heidelberg, (2006).
6. J. Henderson, "Electronic Devices. Concepts and Applications", Prentice Hall, NJ, (1991) p. 357
7. G. Z. Z. Sauerbrey *phys.* (1959) 155,206
8. Brinkhuis, R.H.G. Monolayer and thin film behaviour of stereoregular poly(methacrylates), *Ph.D. thesis University of Groningen*, the Netherlands (1991)
9. Brunink JA J., Di Natale C., Bungaro F., Davide FA M . , A. D'Amico, R. Paolesse., T. Boschi, M . Faccio, G. Ferri. The application of metalloporphyrins as coating material for QMB based chemical sensor. *Anal. Chim. Acta* 325, p. 53–60 (1996).
10. Technology and tools for mimicking olfaction: status of the Rome Tor Vergata Electronic Nose. *Biosens. Bioelectron.* 13, p. 711–721.
11. D' Amico A., Di Natale C., Paolesse R., Macagnano A. , Mantini A. (2000). Metalloporphyrins as basic material for volatile sensitive sensors. *Sens. Act. B.* 6 5, p. 209–215.
12. D' Amico A., Paolesse R., Boschi T. (1998). T h e exploitation of metalloporphyrins as chemically interactive material in chemical sensors. *Mat. Sci. and Eng. C.* 5, p. 209–214.
13. R.Paolesse, C.Di Natale, A.Macagnano, F.Sagone, T.Boschi, M.A.Scarselli, T.S.Berzina, V.I.Troitsky and A.D'Amico. (1999). Langmuir-Blodgett films of a manganese corrole derivative. *Langmuir* 15, p. 1268–1274.
14. JM. Barbe, G.Canrd, S. Brandès, F. Jérôme, G. Dubois, R.Guilard, Metalloporphyrins as sensing components for gas sensors: remarkable affinity and selectivity of cobalt(III) corroles for CO vs. O₂ and N₂. *Dalton Trans.* (2004) Apr 21;(8):1208-14.
15. Rothmund, P. *J. Am. Chem. SOC.* (1936),58,625.
16. Rothmund, P.*J. Am. Chem. SOC.* (1939),61, 2912.
17. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. *J. Org. Chem.* (1967), 32,476.
18. Kim, J. B.; Adler, A. D.; Longo, F. R. In *The Porphyrins; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York*, (1978) Vol. 1, pp 85-100.

19. Lindsey, J, S. Schreermann, j. c, Hsu, c, Kearney, P.C, Marguerella, A.M, *J. Org. Chem.* (1987), 52, 827.
20. A. Gradillas, C. del Campo, J. V. Sinisterra and E. F. Llama Novel synthesis of 5,10,15,20-tetraarylporphyrins using high-valent transition metal salts *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1995), 2611 - 2613.
21. Efficient Synthesis of meso-Substituted Corroles in an H₂O-MeOH Mixture Beata Koszarna and Daniel T. Gryko *J. Org. Chem.*; (2006) ; 71(10) pp 3707 - 3717.
22. Covalent Grafting of Organic Layers on Sputtered Amorphous Carbon: Surface Preparation and Coverage Density S. Ababou-Girard, H. Sabbah, B. Fabre, K. Zellama, F. Solal, and C. Godet *J. Phys. Chem. C*, 111 (7), 3099 -3108, 2007.
23. Surface morphology of cellulose films prepared by spin coating on silicon oxide substrates pretreated with cationic polyelectrolyte S. Yokota, T. Kitaoka, H. Wariishi *Vol. 253, Issue 9, 28 February 2007, Pages 4208-4214.*
24. Days E., Leps G., Meinhardt J., Surface modification for improved adhesion of a polymer metal compound. *Surface and Coatings Technology* 116_ 119 , 1999, p.986_ 990.
25. Y. Chengli , G. Yueping , X. Jianmin , L. Junguo , A. Zhentao, L. Huizhou. Preparation and surface modification of magnetic poly(methyl methacrylate) microspheres *Science in China Series B: Chemistry Volume 47, Number 4 / July, (2004) 349-354.*
26. F. Favier et al., "Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays," *Science*, 293 (2001), pp. 2227–2231.
27. J.V. Zoval et al., "Electrochemical Preparation of Platinum Nanocrystallites with Size Selectivity on Basal Plane Oriented Graphite Surfaces," *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998), pp. 1166–1175.
28. Franklin, B. *Philos. Trans. R.. Soc. London* (1774), 64 ,445.
29. Shields, J. *British Patent* 3490 (1879).
30. Aitken, J. *Proc. R. Soc. Edinburgh* (1882), 12 ,56
31. Lord Rayleigh, J.W.S. *Proc. R. Soc. Lond.* (1890), 47 ,364.
32. Pockels, A. *Nature* (1891), 43 ,437.
33. Hardy, W.B. *Proc. Roy. Soc. London* (1912), A86 ,610.
34. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* (1917), 39 ,1848.
35. Blodgett, K. *J. Am. Chem. Soc.* (1935), 57 ,1007.
36. K.B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.* (1937), 51, 964.
37. K.B. Blodgett, *J. Phys. Chem.* (1937), 41, 975.
38. J.D. Swalen, D.L. Allara, J.D. Andrade, E.A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T.J. McCarthy, R. Murray, R.F. Pease, J.F. Rabolt, K.J. Wynne and H. Yu, *Langmuir* (1987), 3, 932.
39. T. Miyashita, *Prog. Polym. Sci.* (1993), 18, 263.
40. B. Tieke, G. Lieser and G. Wegner, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* (1979), 17, 1631.
41. Robert G.G. (1990). *Langmuir-Blodgett films*. New York: Plenum Press.
42. Langmuir I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 39:1848–1906.

43. Vollhardt D. (1996). Morphology and phase behaviour of monolayers. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 64:143–171.
44. Vollhardt D. (2002). Supramolecular organization in monolayers at the air/water interface. *Mater. Sci. Eng. C*, 22:121–127.
45. Langmuir, I., Schaefer, V.J. *J. Am. Chem. Soc.* (1938), 60 ,1351.
46. Effects of Subphase pH on Surface Pressure-Area Isotherms and Monolayer Deposition of Preformed Polymers with Acid and Ester Hydrophilic Groups, B.P. Binks, P.D.I. Fletcher, P. Hodge and A. Price, *Thin Solid Films*, (1992).
47. Aveyard, R., Clint, J.H., Nees, D., Paunov, V.N. *Langmuir* (2000), 16 ,1969,
48. Pieranski, P. *Phys. Rev. Lett.* (1980), 45 (7) ,569,
49. Jones, R., Tredgold, R.H., Hodge, P. *Thin Solid Films* (1983), 99 ,25.
50. Fulda, K.-U., Tieke, B. *Adv. Mater.* (1994), 6 (4) ,288.
51. Aveyard, R., Clint, J.H., Nees, D., Quirke, N. *Langmuir* (2000), 16 ,8820.
52. Fulda, K.-U., Piecha, D., Tieke, B., Yarmohammadipour, H. *Prog. Coll. Polym. Sci.* (1996), 101 ,178.
53. Brinkhuis, R.H.G. Monolayer and thin film behaviour of stereoregular poly(methacrylates), Ph.D. thesis, University of Groningen, the Netherlands (1991).
54. F. Babudri, G. M. Farinola, S. Giancane, F. Naso, R. Rella, A. Scarpa, L. Valli, Deposition and application in gas sensors of thin films of a bridged chain dialkoxo PPV derivative *Materials Science and Engineering C 22* (2002) 445–448.
55. Hagting, J. Langmuir-Blodgett films of poly(p-phenylenevinylene) precursor polymers, *Ph.D. thesis University of Groningen*, the Netherlands (1999).
56. Langmuir-Blodgett Films from Porphyrins, R.H. Tredgold, S.D. Evans, P. Hodge, R. Jones, N.G. Stocks and M.C.J. Young, *British Polymer J.*, (1987), 19, 397-400.