



**Ana Sofia Ferreira
Pinho**

Multiplexagem espectral de códigos QR



**Ana Sofia Ferreira
Pinho**

Multiplexagem espectral de códigos QR

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André, Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Doutor Paulo Sérgio de Brito André, Professor Associado com Agregação do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro CTM/50011 (POCI-01-0145-FEDER-007679), Laboratório Associado da Universidade de Aveiro e Instituto de Telecomunicações (UID/EEA/50008/2013), cofinanciado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia/MCTES.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmã pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Prof. Doutor Margarida Maria Resende Vieira Facão
professora auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Pedro Alberto da Silva Jorge
professor auxiliar convidado do Departamento de Física e Astronomia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André
professora associada com agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar aos meus orientadores Professora Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André e Professor Paulo Sérgio de Brito André pelo permanente apoio, disponibilidade e ajuda.

Ao Doutor Lianshe Fu e ao Doutor Mengistie Debasu pelo apoio na síntese e caracterização dos materiais luminescentes e à Doutora Sandra Correia pela ajuda no processamento dos códigos QR.

À Doutora Vânia Freitas, ao Mestre Alexandre Botas e ao Mestre João Ramalho pelo auxílio prestado no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também à iStartLab – parceria Instituto Superior Técnico/American Corner e à Associação de Física da Universidade de Aveiro – FISUA pelo apoio prestado na impressão dos códigos QR.

Quero agradecer à Célia Freitas e ao Miguel Cardoso pela amizade, conselhos e coragem dados durante o meu percurso académico.

Por fim, agradeço ao Marco Andrade por me manter sempre com força e aos meus pais e à minha irmã por me apoiarem e encorajarem em todos os meus projetos incondicionalmente e por permitirem a minha formação profissional e pessoal.

palavras-chave

Código QR, Multiplexagem, Luminescência, Híbridos orgânico-inorgânicos, Iões lantanídeos, Tb^{3+} , Eu^{3+} , Termometria luminescente.

resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar a multiplexagem espectral de códigos QR, de forma a aumentar a capacidade de armazenar informação recorrendo a materiais híbridos orgânicos-inorgânicos luminescentes.

Os códigos QR multiplexados foram estudados com exposição à luz ambiente e com excitação UV de forma a excitar a emissão dos materiais luminescentes. Foram, depois, estudadas as componentes de cor no sistema RGB de cada um dos códigos QR, de forma a desmultiplexar e, assim, obter os códigos QR originais.

Demonstrou-se ser possível duplicar a capacidade de armazenar a informação num código QR sem alterar as suas dimensões físicas, usando multiplexagem espectral e materiais híbridos orgânicos-inorgânicos luminescentes.

Com o intuito de dar aos códigos QR uma nova aplicação como sensores de temperatura, foram testados códigos QR como termómetros luminescentes.

Para tal, os códigos QR foram impressos em polimetilmetacrilato, e revestidos com nanopartículas inorgânicas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e o híbridos orgânicos-inorgânicos dopados com Eu^{3+}/Tb^{3+} . Desta maneira, foi possível testar dois tipos de termómetros luminescentes, respetivamente, um primário através do estudo do parâmetro termométrico e um secundário através do cálculo das coordenadas de cor de emissão.

Demonstrou-se a possibilidade de os códigos QR medirem temperatura usando a termometria ótica.

keywords

QR code, Multiplexing, Luminescence, Organic-inorganic hybrid, Lanthanide ions, Tb^{3+} , Eu^{3+} , Luminescent thermometry.

abstract

This work goal was to study the spectral multiplexing of QR codes with the purpose of increasing the storage capacity of information using luminescent organic-inorganic hybrid materials.

The multiplexed QR codes were studied with exposure to ambient light and with UV excitation in order to excite the luminescent materials. Then the colour components in the RGB system of each QR codes were studied in order to demultiplex and finally obtain the original QR codes.

It was demonstrated that it is possible to increase twice the storage capacity of information in a QR code without changing its physical dimensions, using spectral multiplexing and luminescent organic-inorganic hybrid materials

In order to give the QR codes a new application such as temperature sensors QR codes were tested as luminescent thermometers.

For this, the QR codes were printed on polymethylmethacrylate and they coated with inorganic nanoparticles $Y_2O_3:Eu^{3+}$ and with organic-inorganic hybrid materials doped with Eu^{3+}/Tb^{3+} . By this way it was possible to test two types of luminescent thermometers, a primary through the study of the thermometric parameter and a secondary one through the calculation of the emission color coordinates, respectively.

It was demonstrated the possibility of QR codes measuring temperature using optical thermometry.

Índice

Lista de Figuras	i
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos.....	4
2. Fundamentos.....	6
2.1. Princípios de funcionamento do código QR	6
2.2. Modelos de cor	11
2.3. Função densidade de probabilidade de eventos gaussianos	14
2.4. Termometria molecular	17
3. Camadas fotoluminescentes	20
3.1. Síntese e processamento das camadas óticas ativas	20
3.1.1. Nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$	20
3.1.2. Complexos orgânicos de íões lantanídeos.....	21
3.1.3. Híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por complexo de íões lantanídeos	22
3.2. Caracterização Ótica	24
3.2.1. Detalhes experimentais	24
3.2.2. Fotoluminescência.....	24
4. Multiplexagem e desmultiplexagem de códigos QR	29
4.1. Processamento e multiplexagem de códigos QR	29
4.2. Análise qualitativa das coordenadas RGB	31
4.3. Algoritmo de desmultiplexagem implantado	34
4.4. Desmultiplexagem dos códigos QR	35
5. Multiplexagem de códigos QR como etiqueta inteligente	40
5.1. Termómetro Primário.....	40
5.2. Termómetro Secundário.....	42
5.3. Códigos QR – sensores de temperatura.....	43
6. Conclusões e trabalho futuro	47
7. Bibliografia	49

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Exemplo de um código QR na versão mais simples.	1
Figura 1.2 – Esquema de perspectiva múltipla (multi-view) que transforma três códigos QR num único código 3D [14].	3
Figura 1.3 – Código QR gerado com recurso a multiplexagem de cor [15].	3
Figura 1.4 – Exemplo de multiplexagem de cor feita através dos (a) - (c) três códigos que foram codificados em cores primárias, respetivamente, vermelho, verde e azul. Em (d) está representado o código resultante da mistura aditiva dos três códigos. Adaptado de [12].	4
Figura 2.1 – Exemplo de um código QR de versão 1 – L onde se destacam a verde os módulos usados para a informação de formato como o número de caracteres e o tipo de linguagem usada, a cinzento a zona correspondente aos caracteres de mensagem, a vermelho a zona associada aos caracteres de correção de erro, a cinza escuro intercalado com branco a sequência de módulos referentes à função timing pattern e ainda os quadrados sobrepostos a preto intercalado com branco os padrões de posicionamento. Cada bloco corresponde a uma codeword, um conjunto de 8 bits. Adaptado de [11].	7
Figura 2.2 – Máscaras definidas para o código QR de versão 1 e o código binário de identificação associado. Adaptado de [11].	10
Figura 2.3 – Sensibilidade dos cones do olho humano, cuja soma representa a resposta fotónica da visão humana. Adaptado de [18].	12
Figura 2.4 – Diagrama de cor, definido pela CIE em 1931.	13
Figura 2.5 – Representação gráfica da FDP de um evento, onde μ é o valor médio e σ^2 é a variância. A probabilidade de ocorrência desse evento é dada pelo integral da equação (2.7).	14
Figura 2.6 – Representação da função de erro complementar, no intervalo de $x \in [-3,3]$	15
Figura 2.7 – Representação de duas funções gaussianas com valores médios de A e B e desvios padrão σ_1 e σ_2 , λ é o nível de decisão.	15
Figura 2.8 – Diagrama esquemático de três níveis de energia de um ião luminescente típico. Adaptado de [21].	18
Figura 3.1 – Imagens SEM das nanopartículas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ esféricas. A escala representa 200 nm.	21
Figura 3.2 – Esquema da estrutura molecular do complexo orgânico $Tb(3Cl-acac)_3(H_2O)_2$. Adaptado de [25].	21
Figura 3.3 – Esquema da estrutura molecular do complexo orgânico $Ln(tfac)_3(H_2O)_3$ ($Ln=Eu_{0.25}Tb_{0.75}$).	22
Figura 3.4 – Esquema da estrutura molecular do híbrido tri-ureasil, t-U(5000). Adaptado de [28].	23
Figura 3.5 - Esquema da estrutura molecular do híbrido di-ureasil, d-U(600). Adaptado de [29].	23
Figura 3.6 – Espectros de (a) emissão e de (b) excitação do t-U(5000)- $Tb(3Cl-acac)_3(H_2O)_2$	24

Figura 3.7 – Espectro de emissão de alta resolução do t-U(5000)-Tb(3Cl-acac) ₃ (H ₂ O) ₂ , excitado a 265 nm.....	25
Figura 3.8 – Espectros de (a) emissão e de (b) excitação das nanopartículas de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ medidos a 300 K e (a) excitados a 254 nm e (b) monitorados a 708 nm.....	25
Figura 3.9 – Espectros de emissão, em função da temperatura (300-330 K), das nanopartículas Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₄ excitados a (a) 610,5 nm e (b) 579,5 nm.....	26
Figura 3.10 – Parâmetro termométrico. Os pontos são valores experimentais do parâmetro Δ obtido dos espectros acima representados após ser corrigido pela respetiva intensidade de excitação. A linha a cheio representa o melhor ajuste possível obtido a partir da equação (2.25).	27
Figura 3.11 – Espectros de emissão, excitados a 330 nm, em função da temperatura (11-350 K), do d-U(600)-Eu _{0.25} Tb _{0.75} (tfac) ₃ . As linhas estreitas atribuídas a (1), (2), (3), (4) e (5) correspondem, respetivamente, às transições ⁵ D ₄ → ⁷ F _{6,5} (Tb ³⁺) e ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂₋₄ (Eu ³⁺). O (*) representa a sobreposição das emissões do Eu ³⁺ (⁵ D ₀ → ⁷ F _{0,1}) e do Tb ³⁺ (⁵ D ₄ → ⁷ F ₄).	28
Figura 4.1 – Códigos QR gerados, i) UA, ii) IT e iii) MEASURE THE TEMPERATURE.	30
Figura 4.2 – Código QR impresso em PMMA revestido com t-U(5000)-Tb(3Cl-acac) ₃ (H ₂ O) ₂ , (a) à luz ambiente; e (b) sob excitação UV a 254 nm.	30
Figura 4.3 – Exemplo de agrupamento tridimensional das coordenadas RGB.	31
Figura 4.4 – Exemplo de agrupamento bidimensional a partir da análise tridimensional das coordenadas RGB.	32
Figura 4.5 – Histogramas, para a coordenada de cor G (verde), das três medidas de tendência central (a) média, (b) mediada e (c) moda, de um código QR teste.	33
Figura 4.6 – Amostra de t-U(5000)-Tb(3Cl-acac) ₃ (H ₂ O) ₂ , (a) antes da separação de módulos e (b) após a separação de módulos.	36
Figura 4.7 – Distribuição espectral da intensidade, a azul, e representação dos ajustes gaussianos aplicados a cada curva, a vermelho, relativa à moda, para o código excitado com luz ambiente. .	36
Figura 4.8 – (a) Resultado da desmultiplexagem do código QR quando excitação com luz ambiente; (b) Código QR base original.	37
Figura 4.9 – Amostra de t-U(5000)-Tb(3Cl-acac) ₃ (H ₂ O) ₂ com excitação UV a 254 nm, (a) antes da separação de módulos e (b) após a separação de módulos.	37
Figura 4.10 - Distribuição espectral da intensidade, a azul, e representação dos ajustes gaussianos aplicados a cada curva, a vermelho, relativa à moda, para o código excitado com radiação UV a 254 nm, (a) para a coordenada G(verde) e (b) para a coordenada B (azul).	38
Figura 4.11 – Resultado da desmultiplexagem do código QR quando excitado com radiação UV.	39
Figura 4.12 – (a) Resultado da desmultiplexagem (a preto e branco) com módulos errados identificados a vermelho do código QR quando excitado com radiação UV a 254 nm; (b) Código QR sobreposto original.	39
Figura 5.1 – Espectro de emissão do código QR com as nanopartículas de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ depositadas, medido a 300 K, excitado a 254 nm.	40

Figura 5.2 - Espectros de emissão do código QR com as nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, excitados a (a) 610,5 nm e (b) 579,5 nm. 41

Figura 5.3 - Parâmetro termométrico do código QR com nanopartículas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ depositadas. Os pontos são valores experimentais do parâmetro Δ obtido dos espectros acima representados após ser corrigido pela respectiva intensidade de excitação. A linha a cheio representa o melhor ajuste possível obtido a partir da equação (2.25). 42

Figura 5.4 – (a) Representação das coordenadas de cor (x, y) obtidas através da equação (2.4). (b) Representação das mesmas coordenadas de cor numa versão ampliada: os símbolos a verde identificam as coordenadas de cor listadas na Tabela 5.1. 43

Figura 5.5 - Código QR impresso em PMMA revestido com nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, (a) à luz ambiente; e (b) sob excitação UV a 254 nm. 44

Figura 5.6 – Fotografia da montagem experimental para testar o código QR como sensor de temperatura. 44

Figura 5.7 – Código QR impresso em PMMA revestido com $d-U(600)-Eu_{0.25}Tb_{0.75}(tfac)_3$, (a) sob excitação de luz natural, à temperatura ambiente (300 K) e (b), (c) e (d) sob excitação UV a diferentes temperaturas, respetivamente, 282 K, 300 K e 317 K. 45

1. Introdução

1.1. Motivação

Atualmente vivemos na era da informação, onde é imperativo a criação de bases de dados com informações relevantes de produtos, serviços e pessoas. Acresce a necessidade de acompanhar os dados de um produto, desde a sua produção, transporte, armazenamento, até ao consumidor final, no sentido de o melhorar e garantir a sua segurança e qualidade. A primeira solução para esta necessidade foi criada em 1952 com o aparecimento do código de barras [1]. Contudo, as suas limitações foram surgindo, nomeadamente a capacidade reduzida de armazenar informação, estando limitados a um máximo de 20 caracteres numéricos de informação por código. Pretendendo aumentar a capacidade de armazenamento de informação e de fazer uso de outros tipos de linguagem, a *Denso Wave Incorporated*, empresa que desenvolvia sistemas de leitura de códigos de barras, criou em 1994, um código bidimensional de resposta rápida, o chamado código QR (Figura 1.1), em que a sigla QR vem do inglês, *Quick Response*, assegurando uma leitura rápida e fácil [2].

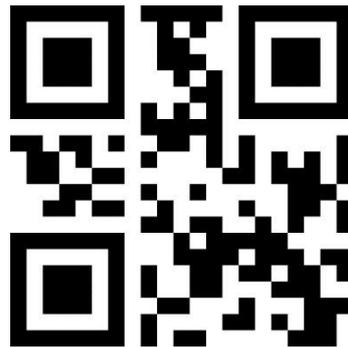


Figura 1.1 – Exemplo de um código QR na versão mais simples.

O código QR é composto por padrões geométricos de pontos pretos e brancos, chamados de módulos, num quadrado de fundo branco. Para além do sistema numérico, o código QR permite usar o sistema alfanumérico, e os caracteres Kanji e Kana, o que é uma grande vantagem em relação aos códigos de barras.

A popularidade dos códigos QR foi crescendo rapidamente em todo o mundo, especialmente na Coreia, Japão e EUA. Embora inicialmente tenham sido usados apenas para rastrear peças na fabricação de veículos, hoje em dia, os códigos QR são usados num contexto muito mais amplo. As aplicações dos códigos QR passam por rastreamento comercial para entretenimento e de marketing do produto e destinam-se, por exemplo, a utilizadores de smartphones. Devido ao aumento da utilização de *smartphones*, os códigos QR têm sofrido um aumento de aceitação [3]. Em 2011, através de um estudo da Comscore, estimou-se que em Junho desse ano, 14 milhões de utilizadores de smartphones nos EUA (6,2 % do público móvel total) digitalizaram um código QR no seu telefone móvel. Também se chegou à conclusão que os

utilizadores têm mais tendência a digitalizar códigos encontrados em jornais, revistas e embalagens de produtos, procurando responder a anúncios, cupões de desconto ou informações sobre produtos (usos tradicionais para códigos QR).

Para além dos utilizadores individuais, o código QR é usado em várias áreas, desde a indústria alimentar [4, 5], à indústria farmacêutica [6], o turismo [7], a segurança [8], o marketing [9] ou mesmo na medicina [10]. Na indústria alimentar, os códigos QR foram testados como etiquetas inteligentes de forma a certificar a qualidade e origem do produto e evitar a contrafação, mantendo um registo do percurso do produto [4, 5]. Os códigos QR podem, também, ser utilizados para segurança de documentos de identificação aliando um sistema de encriptação às características do código QR [8]. Na área da medicina, foi testado um sistema de gestão de informação de anestésias para cada paciente através de códigos QR permitindo um controlo mais simplificado de todo o processo [10].

Devido à permissão do uso livre desta tecnologia, qualquer pessoa, em qualquer parte do mundo, com acesso a um computador ou *smartphone*, pode gerar o seu próprio código QR uma vez que muitos foram os programas desenvolvidos para codificar e decodificar a sua informação. Existem mesmo alguns codificadores que permitem criar variações do código QR esteticamente, introduzindo, por exemplo, logótipos no centro do código. Contudo, esta técnica apenas é possível devido a uma das características do código QR, o nível de correção de erros. Esta característica depende da capacidade de armazenamento e permite a recuperação das informações originais, mesmo quando 30 % do código está danificado [11].

O código QR tem, ainda, outras características, tais como grande capacidade de codificação de dados, impressão de tamanho reduzido, resistência a sujidade e danos, legibilidade em 360° e flexibilidade estrutural de aplicação. Estes recursos evoluíram ao longo das versões desenvolvidas dos códigos. Hoje em dia, é possível criar um código com uma dimensão de 177 × 177 módulos, com capacidade superior a 4000 caracteres alfanuméricos. No entanto, códigos com estas dimensões são de difícil decodificação pelos programas disponíveis para os nossos dispositivos móveis. Como tal, existe um espaço de melhoria na capacidade de armazenar informação que pode ser explorado, em que o grande desafio é o aumento da capacidade de dados do código QR mantendo o aspeto primordial [12]. Para aumentar essa capacidade e potencializar esta tecnologia, existem na literatura várias propostas. A multiplexação de informações é uma das propostas, onde os módulos são substituídos por caracteres especiais, representando a multiplexação de dados de vários bits, o que faz aumentar a capacidade do código três vezes [13]. Chiang et al. [14] propuseram o uso de um esquema de perspetiva múltipla (*multi-view*) que transforma três códigos QR num código QR cúbico (Figura 1.2), com os códigos individuais nas três faces, mostrando que a capacidade de armazenamento por unidade de área aumenta em 1,5 vezes.

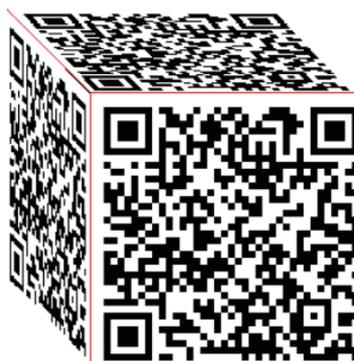


Figura 1.2 – Esquema de perspectiva múltipla (*multi-view*) que transforma três códigos QR num único código 3D [14].

Outra possibilidade é o uso de multiplexação de cores mesmo os códigos sendo monocromáticos. Esta possibilidade usa quatro módulos de informação diferentes (vermelho, verde, azul e branco). Cada módulo de informação é definido como uma área quadrada colorida que representa 2 bits (00 – vermelho, 01 – verde, 10 – azul e 11 – branco). A estrutura resultante é um código QR colorido (Figura 1.3) e é capaz de armazenar duas vezes mais informação que os códigos tradicionais [15].

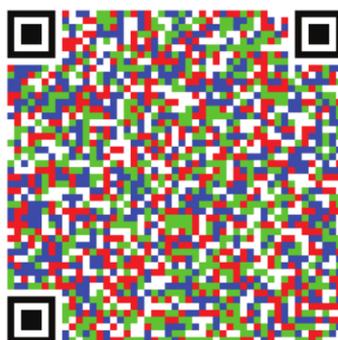


Figura 1.3 – Código QR gerado com recurso a multiplexagem de cor [15].

Grillo et al. [16] apresentaram uma nova tecnologia chamada HCC2D (*High Capacity Colored Two Dimensional*), em português Códigos QR Bidimensionais Coloridos de Alta Capacidade. Esta técnica permite aumentar a capacidade de armazenamento de dados aumentando o número de bits por módulo, BpM , que está diretamente relacionado com o número de cores usadas. O número de BpM é dado pela equação (1.1) e a capacidade de armazenar informação de acordo com o número de cores pode ser observada na Tabela 1.1.

$$BpM = \log_2(\text{número de cores}) \quad (1.1)$$

Tabela 1.1 – Capacidade de armazenar informação de acordo com o número de cores usadas [16].

Versão	Nível correção de erro	Capacidade (bits)	Capacidade de guardar informação			
			2 Cores	4 Cores	8 Cores	16 Cores
			1 bit/módulo	2 bits/módulo	3 bits/módulo	4 bits/módulo
1	L	152	19	38	57	76
	M	128	16	32	48	64
	Q	104	13	26	39	52
	H	72	9	18	27	36
2	L	272	34	68	102	136
	M	224	28	56	84	112
	Q	176	22	44	66	88
	H	128	16	32	48	64

Outra hipótese de multiplexagem em cor consiste em codificar os dados de três códigos QR em cores primárias (branco + componente primária: vermelho, verde ou azul) e fazer a mistura aditiva desses códigos. Este esquema resulta num código com a mesma dimensão (Figura 1.4), mas com 8 cores diferentes (branco, preto, ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde e azul), em que a capacidade de dados é três vezes superior ao modelo monocromático [12].

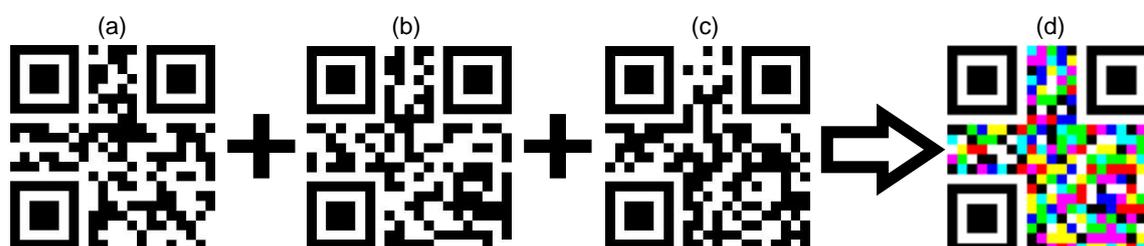


Figura 1.4 – Exemplo de multiplexagem de cor feita através dos (a) - (c) três códigos que foram codificados em cores primárias, respetivamente, vermelho, verde e azul. Em (d) está representado o código resultante da mistura aditiva dos três códigos. Adaptado de [12].

1.2. Objetivos

O aumento da capacidade de armazenamento de um código QR é um grande desafio hoje em dia e por isso, neste trabalho é apresentada uma nova abordagem para multiplexar informação com o objetivo de melhorar a capacidade do código QR com base na multiplexação em cor. Pretende-se, então, estudar a criação de códigos QR que resultem da sobreposição de dois ou mais códigos individuais, tendo como base códigos QR impressos em papel a preto e branco e, sobreposto, substratos transparentes de códigos QR revestidos com um material transparente e luminescente. Este processo é feito com o intuito de sob excitação ótica adequada, o material emita

radiação na zona espectral do visível tornando o código sobreposto descodificável e aumentado desta forma a capacidade de armazenamento de informação dos códigos QR.

A fim de aproveitar as capacidades dos materiais luminescentes e o estudo de multiplexagem em cor, optou-se, no âmbito deste trabalho, por acrescentar a título de demonstração preliminar uma nova aplicação para os códigos QR na monitorização da temperatura. Hoje em dia, os códigos QR são bastante utilizados em produtos alimentares com o objetivo de saber toda a informação sobre o produto. Muitos dos produtos alimentares, por exemplo, são transportados em arcas frigoríficas e torna-se relevante a informação da temperatura do produto. Assim, a ideia é adicionar ao código QR a possibilidade de medir temperatura, tornando-o numa etiqueta inteligente, recorrendo às propriedades de um material transparente que, da mesma maneira que permite a multiplexagem de cor, com excitação ótica adequada, o material emita radiação na região do visível com capacidade de monitorizar a temperatura.

2. Fundamentos

Neste capítulo são descritos os princípios físicos e matemáticos aplicados ao longo do trabalho. São descritos: i) os princípios de funcionamento do código QR, uma vez que este requer o conhecimento de informações básicas, normas estabelecidas e tecnologia associada; ii) o modelo de cor utilizado que é baseado nas coordenadas de cor RGB; iii) a função densidade de probabilidade de eventos gaussianos que explica todos os princípios matemáticos aplicados no algoritmo de desmultiplexagem dos códigos QR estudados; e, iv) a definição e caracterização da termometria molecular.

2.1. Princípios de funcionamento do código QR

O código QR é uma matriz bidimensional de dimensão $m \times m$ que transmite informação através de módulos binários codificados com as cores preto e branco [11]. Como referência, as posições dos módulos são definidas pelas suas coordenadas de linha e coluna, na forma (i,j) contando a partir do limite superior esquerdo, onde o primeiro bloco tem coordenadas $(0,0)$.

A implementação e interpretação do código QR requer o conhecimento de informações básicas e normas estabelecidas sobre o próprio código e a tecnologia associada. O código QR tem uma estrutura exclusiva conduzindo a um aspeto semelhante entre todos os códigos. Apresenta várias vantagens e benefícios tais como a leitura rápida e omnidirecional, a elevada capacidade de armazenamento de dados, o tamanho reduzido, a capacidade de descodificação mesmo estando sujo ou danificado, a capacidade de compensação de distorção, a facilidade de ser aplicado e a facilidade de descodificação através de um dispositivo de captura de imagem, como uma câmara.

A codificação da informação num código QR é feita através da linguagem binária, em que o módulo preto corresponde ao bit 1 e o módulo branco corresponde ao bit 0. A estrutura do código divide-se em duas áreas específicas: i) a região de codificação que contém a informação que se pretende armazenar e ii) uma área relativa às funções padrão que ajudam na descodificação da informação.

A Figura 2.1 mostra a estrutura de um código QR de versão 1-L onde se salienta todas as áreas correspondentes às funções padrão.

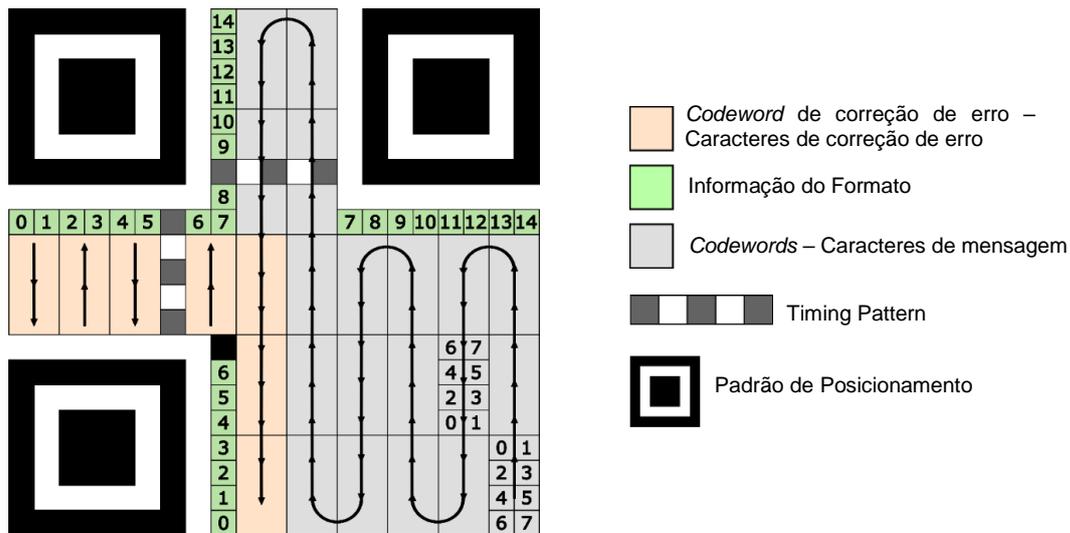


Figura 2.1 – Exemplo de um código QR de versão 1 – L onde se destacam a verde os módulos usados para a informação de formato como o número de caracteres e o tipo de linguagem usada, a cinzento a zona correspondente aos caracteres de mensagem, a vermelho a zona associada aos caracteres de correção de erro, a cinza escuro intercalado com branco a sequência de módulos referentes à função *timing pattern*¹ e ainda os quadrados sobrepostos a preto intercalado com branco os padrões de posicionamento. Cada bloco corresponde a uma *codeword*², um conjunto de 8 bits. Adaptado de [11].

O código está estruturado em 3 zonas, os padrões de posicionamento, localizados em 3 cantos do código (cantos superior esquerdo, superior direito e inferior esquerdo). Para versões de código superiores à versão 1 existe uma outra zona, o padrão de alinhamento, semelhante ao padrão de posicionamento, mas com um tamanho menor, posicionado no canto inferior direito. O número de padrões de alinhamento depende da versão do código, ou seja, para versões maiores o seu número vai aumentando. Entre cada padrão de posicionamento e a região de codificação está situado um separador constituído apenas por módulos brancos. Estes padrões permitem uma leitura independente da orientação, dando informação sobre a posição, tamanho e inclinação do código. Um outro padrão não menos importante, o *timing pattern*, permite que a densidade e a versão do código sejam determinados e forneçam posições de referência para determinar as coordenadas de cada módulo e consiste numa sequência de módulos pretos e brancos intercalados posicionados na linha 6 e na coluna 6 do código entre os separadores e os padrões de posicionamento.

A região de codificação também representada na Figura 2.1 deve conter os caracteres representativos dos dados, dos quais também representam os caracteres de correção de erro, a informação do formato e a informação da versão do código.

A informação do formato é uma sequência de 15 bits, dos quais 5 são dados (os dois primeiros bits correspondem ao nível de correção de erro e os seguintes três bits correspondem à

¹ Designação usada ao longo do documento para definir esse padrão de posicionamento para estar em concordância com a norma ISO/IEC 18004 [11].

² Designação usada ao longo do documento para definir um conjunto de 8 bits agrupados de forma específica no código QR para estar em concordância com a norma ISO/IEC 18004 [11].

referência do padrão de máscara) e 10 são de correção de erros calculados utilizando o código BCH³ (sequência de bits 0011011100). De modo a chegar ao resultado final, isto é, a sequência de bits a ser mapeada no símbolo na zona da informação do formato, deve ser aplicada uma máscara através da operação XOR⁴ com a sequência de bits 101010000010010 para garantir que nenhuma combinação do nível de correção de erro e da referência do padrão de máscara resulte numa sequência de zeros.

A informação de versão é uma sequência de 18 bits, dos quais 6 são dados (contém os bits associados à versão) e 12 são correção de erros calculados utilizando também o código BCH (mas com uma sequência de bits 110010010100). Nenhuma informação de versão resultará numa combinação de zeros, uma vez que somente os símbolos de versões 7 a 40 contêm as informações de versão, portanto não é necessário aplicar uma máscara.

Existem quatro modos de codificação de dados: i) o modo numérico que codifica dados do conjunto de dígitos decimais (0 – 9) com uma densidade normal de 3 caracteres de informação por cada 10 bits; ii) o modo alfanumérico que codifica 45 caracteres de informação, dos quais 10 são dígitos numéricos (0 – 9), 26 são alfabéticos (A – Z) e 9 são símbolos (espaço, \$, %, *, +, -, ., /,:), em que cada 2 caracteres são representados por 11 bits; iii) o modo byte (8-bit) que processa uma linguagem *Latin/Kana* em que os dados são codificados com uma densidade de um caracter por cada 8 bits; e iv) o modo para a linguagem *Kanji*. Quando ocorre a codificação é possível misturar estes modos de escrita, não estando um código limitado a um modo.

Os modos descritos em cima têm associado um código binário de identificação para cada um deles (Tabela 2.1) representado em zonas específicas da matriz através de módulos pretos e brancos (Figura 2.1).

Tabela 2.1 – Modos de codificação de dados usados e o código binário associado. Adaptado de [11].

Modo	Código binário associado
Numérico	0001
Alfanumérico	0010
Byte (8-bit)	0100
<i>Kanji</i>	1000

O código QR tem também uma capacidade de correção de erros que permite a recuperação de uma percentagem da informação armazenada mesmo que esteja parcialmente danificado. Existem 4 níveis de correção de erro e também com um código binário de identificação associado (Tabela 2.2).

³ Sigla de Bose-Chaudhuri-Hocquenghem. Rotina de correção de erro utilizado para a codificação dos códigos QR [11].

⁴ Função lógica. O resultado desta operação é 1 se dois bits de entrada forem diferentes, caso contrário é zero [11].

Tabela 2.2 – Níveis de correção de erro e código binário associado. Adaptado de [11].

Nível de correção de erro	Capacidade de recuperação aproximada (%)	Código binário associado
L	7	01
M	15	00
Q	25	11
H	30	10

Este tipo de correção pode corrigir dois tipos de erros, erros em locais desconhecidos associados a uma má leitura do código ou erros em locais conhecidos associados a uma má codificação (*erasures*⁵). O número de erros corrigíveis no código é dado pela equação (2.1), também conhecida pela capacidade de correção de *Reed-Solomon* [11]:

$$e + 2t \leq d - p \quad (2.1)$$

onde e é o número de *erasures*, t é o número de erros associados à má leitura do código, d é o número de *codewords* de correção de erro e p é o número de *codewords* de proteção mal decodificadas (valor constante bem definido para todos os códigos). Quanto maior a correção de erro utilizada, menor será a capacidade de armazenar informação, uma vez que há um maior número de caracteres de correção de erro como descrito na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Exemplo da capacidade de armazenamento nos modos numérico, alfanumérico, byte (8-bit) e *kanji*, da versão 1, 10 e 40 de acordo com cada nível de correção de erro bem como o número de caracteres de correção de erro de um código QR. Adaptado de [11].

Versão	Nível correção de erro	Caracteres de correção de erro	Capacidade de informação			
			Numérico	Alfanumérico	Byte (8-bit)	<i>Kanji</i>
1 (21X21)	L	7	41	25	17	10
	M	10	34	20	14	8
	Q	13	27	16	11	7
	H	17	17	10	7	4
10 (57X57)	L	72	652	395	271	167
	M	130	513	311	213	131
	Q	192	364	221	151	93
	H	224	288	174	119	74
40 (177X177)	L	750	7089	4296	2953	1817
	M	1372	5596	3391	2331	1435
	Q	2040	3993	2420	1663	1024
	H	2430	3057	1852	1273	784

⁵ Designação dada a este tipo de erros ao longo do documento para estar em concordância com a norma ISO/IEC 18004 [11].

A capacidade de armazenar informação depende também do número de módulos (tamanho do código). O tamanho pode variar entre 21 x 21 módulos (versão 1) e 177 x 177 módulos (versão 40), onde cada versão corresponde ao aumento de 4 módulos na dimensão. A versão do código pode também indicar o nível de correção de erro aplicado, sendo referida na forma “Versão V – E”, onde V identifica o número da versão (1 – 40) e E indica o nível de correção de erro (L, M, Q, H).

Para uma leitura fiável do código QR, é preferível que os módulos pretos e brancos estejam dispostos de forma bem equilibrada. Para isso, existem padrões de máscara (Figura 2.2) usados para quebrar padrões simétricos na área de caracteres de informação que se possam confundir na leitura, tais como grandes áreas só com módulos brancos ou padrões que se parecem com padrões de posicionamento.

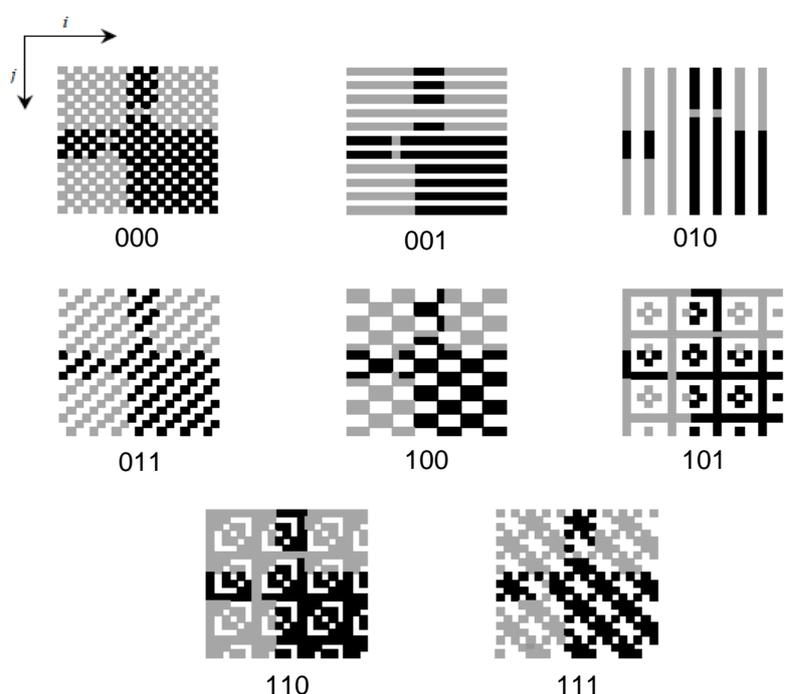


Figura 2.2 – Máscaras definidas para o código QR de versão 1 e o código binário de identificação associado. Adaptado de [11].

Todo o código QR deve ter ainda uma região branca chamada de *quiet zone*⁶. Esta zona ajuda a delimitar o código e o seu valor de refletância deve ser igual ao dos módulos brancos para que haja uma distinção entre módulos pretos e brancos através da luminosidade.

Há ainda um pormenor importante no código QR, um módulo que deve ser sempre preto e não faz parte da informação de formato localizado na posição $(4V+9,8)$ onde V é o número da versão. Por exemplo, na Figura 2.1, o código é de versão 1, então a posição destes módulos será (13,8).

⁶ Designação dada à região branca à volta do código QR para estar em concordância com a norma ISO/IEC 18004 [11].

Vimos então que todas as funções padrão têm zonas específicas e também que a região de codificação tem uma utilização bem especificada. Cada grupo de 8 bits forma um bloco (*codeword*), que pode ser regular ou irregular, em que os bits são ordenados nos módulos de 0 a 7 de acordo com a sua posição. Os blocos são ordenados desde o canto inferior direito da matriz e correndo alternadamente para cima e para baixo da direita para a esquerda, tal como está representado na Figura 2.1.

2.2. Modelos de cor

A cor pode ser definida como a percepção da luz, com comprimentos de onda entre 380 e 700 nm, que incide na retina [17, 18]. Na retina humana existem três células, designadas por cones, com diferentes sensibilidades, que são responsáveis pela distinção das cores. Existe, ainda, um outro tipo de células, os bastonetes, que são ativos apenas para níveis baixos de intensidade luminosa, sendo os responsáveis pela visão noturna.

Dado que apenas existem três células fotoreceptoras ativas, três componentes matemáticas serão suficientes para descrever a cor ou emissão de um objeto. A base da colorimetria e a caracterização triparamétrica da cor tem por base as leis de *Grassman* [19]:

- a visão humana tem apenas a percepção de luminância, comprimento de onda dominante e pureza;
- na mistura de duas cores, ao variar apenas uma delas continuamente, varia também a cor da mistura;
- luzes com a mesma cor (luminância, comprimento de onda e pureza iguais) ao misturarem-se provocarão sempre o mesmo efeito. Seja A, B, C e D quatro cores. Assim, $A = B \wedge C = D \Rightarrow A + C = A + D = B + C = B + D$.

De entre os vários sistemas de coordenadas tricromáticas, os dois mais utilizados são o RGB (acrónimo dos termos em inglês, *Red*, *Green* e *Blue*) e o sistema definido pela *Commission International de L'Éclairage* (CIE). O primeiro sistema é baseado nos estímulos vermelho (700,0 nm), verde (546,1 nm) e azul (435,8 nm) e precedeu à criação do sistema CIE. O sistema RGB tem o inconveniente de, em determinadas condições, conduzir a especificações com quantidades negativas. Para evitar este facto, a CIE estabeleceu um conjunto de pressupostos que levariam, em 1931, à criação de um novo sistema de caracterização da cor [18].

A metodologia para o cálculo das coordenadas de cor é baseada na resposta do olho humano à luz visível. Na Figura 2.3 está representada a sensibilidade de cada cone \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ , cujo máximo ocorre, respetivamente, a 419, 531 e 558 nm. A soma destas três funções é denominada por resposta fotónica e apresenta um valor máximo, na região espectral do verde, em torno de 555 nm.

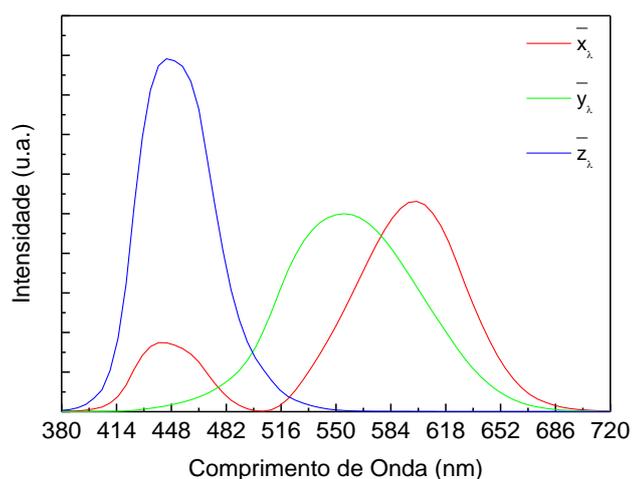


Figura 2.3 – Sensibilidade dos cones do olho humano, cuja soma representa a resposta fotônica da visão humana. Adaptado de [18].

Para que fosse possível padronizar um observador, a CIE definiu o observador padrão 2° (ângulo de visão correspondente à zona central do globo ocular), baseado na sensibilidade dos cones do olho humano [18]. Intersectando as três funções da Figura 2.3 por uma linha vertical, $y = \lambda$, onde λ é um comprimento de onda da região espectral do visível, encontramos as quantidades X , Y e Z necessárias para produzir uma determinada cor. As quantidades específicas X , Y e Z são designados por *tristímulos* e são as cores primárias do sistema CIE [19].

Estes primários apresentam a vantagem de qualquer cor real poder ser especificada à custa de quantidades positivas, quando comparados com outros sistemas de cor. Este facto, resulta de as funções \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ não possuírem nenhuma parte negativa.

As funções \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ podem ser utilizadas para ponderar os espectros de luminescência, a fim de determinados X , Y e Z que caracterizam a cor da emissão. Estes são determinados, adicionando os respetivos *tristímulos* correspondentes a todos os comprimentos de onda do espectro de emissão, através das equações (2.2):

$$\begin{cases} X = \int_i \bar{x}_i \cdot E_i d\lambda \\ Y = \int_i \bar{y}_i \cdot E_i d\lambda \\ Z = \int_i \bar{z}_i \cdot E_i d\lambda \end{cases} \quad (2.2)$$

onde E representa a intensidade do espectro de emissão e i simboliza os comprimentos de onda a que a emissão ocorre. Para simplificar os cálculos, o espectro pode ser dividido em intervalos discretos de comprimentos de onda, $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$). As equações (2.2) podem, assim, ser escritas da seguinte forma:

$$\begin{cases} X = \sum_{\lambda=380}^{770} \bar{x}_{\lambda} \cdot E_{\lambda} \Delta\lambda \\ Y = \sum_{\lambda=380}^{770} \bar{y}_{\lambda} \cdot E_{\lambda} \Delta\lambda \\ Z = \sum_{\lambda=380}^{770} \bar{z}_{\lambda} \cdot E_{\lambda} \Delta\lambda \end{cases} \quad (2.3)$$

Para facilitar a percepção da cor, o sistema X, Y e Z é convertido numa forma bidimensional, através de uma transformação linear. O sistema CIE passa, então, a ser caracterizado por duas coordenadas de cromaticidade (x, y) , relacionadas com X, Y e Z por:

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X + Y + Z} \\ y = \frac{Y}{X + Y + Z} \end{cases} \quad (2.4)$$

As coordenadas de cromaticidade (x, y) são representadas num diagrama de cor bidimensional, como o diagrama da Figura 2.4.

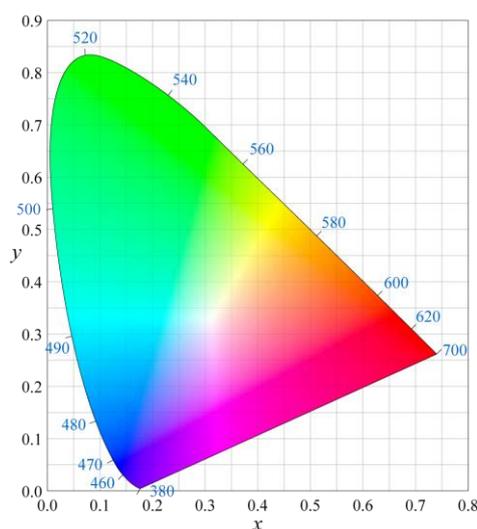


Figura 2.4 – Diagrama de cor, definido pela CIE em 1931.

Assumindo que as leis de *Grassman* são válidas, é possível fazer representações algébricas de correspondências de cor, isto é, relacionar o sistema RGB e o sistema XYZ por uma transformação linear (transformação de matriz 3×3), dada por [20]:

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \frac{1}{b_{21}} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} = \frac{1}{0,1770} \begin{bmatrix} 0,4900 & 0,3100 & 0,2000 \\ 0,1770 & 0,8124 & 0,0107 \\ 0,0000 & 0,0099 & 0,9901 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

A equação (2.5) será usada para o cálculo das coordenadas de cor X, Y e Z a partir das coordenadas RGB , onde através das equações (2.4) é possível chegar ao valor das coordenadas CIE (x, y) e assim representá-la no diagrama de cor no Capítulo 5.

2.3. Função densidade de probabilidade de eventos gaussianos

A descrição de eventos físicos com elevado número de amostras aleatórias independentes é realizada recorrendo à distribuição gaussiana. A função densidade de probabilidade (FDP) gaussiana, com média μ e variância σ^2 é definida como:

$$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)}, -\infty < x < \infty, \sigma > 0 \quad (2.6)$$

A probabilidade associada à ocorrência deste evento no intervalo $[a, b]$, isto é, $P(a < x < b)$, pode ser calculada pelo integral da FDP (Figura 2.5), dada por:

$$P(a < x < b) = \int_a^b \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)} dx \quad (2.7)$$

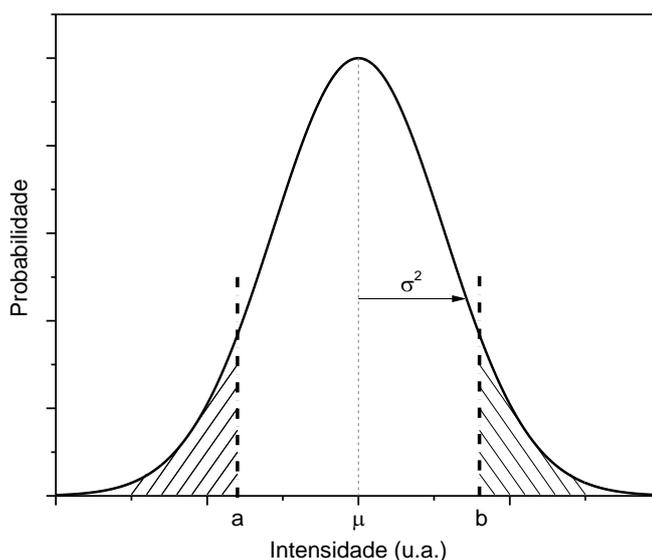


Figura 2.5 – Representação gráfica da FDP de um evento, onde μ é o valor médio e σ^2 é a variância. A probabilidade de ocorrência desse evento é dada pelo integral da equação (2.7).

Para facilitar o cálculo do integral da função gaussiana, pode-se utilizar uma função analítica, função de erro complementar, $erfc(x)$, definida como:

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (2.8)$$

A representação desta função pode ser observada na Figura 2.6 para um intervalo compreendido entre $-3 < x < 3$.

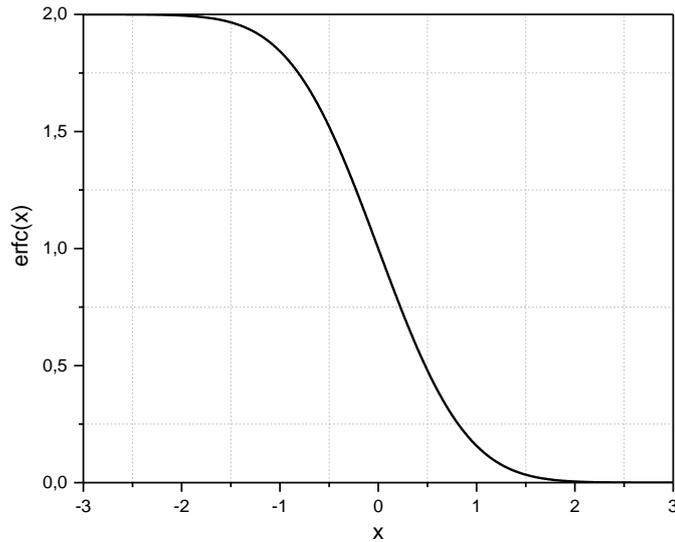


Figura 2.6 – Representação da função de erro complementar, no intervalo de $x \in [-3,3]$.

Considerando eventos binários aleatórios, com probabilidades de ocorrência p_a e p_b , na presença de ruído gaussiano, descritos por duas FDP, tais como as representadas na Figura 2.7.

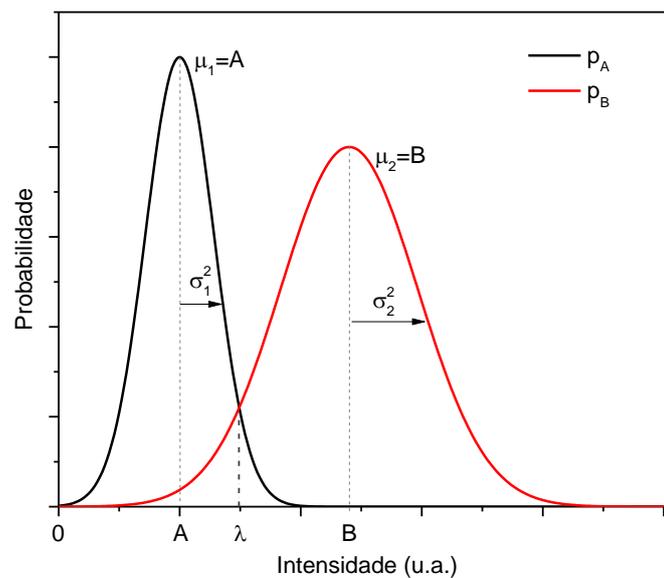


Figura 2.7 – Representação de duas funções gaussianas com valores médios de A e B e desvios padrão σ_1 e σ_2 , λ é o nível de decisão.

A probabilidade de erro na identificação do evento é dada por,

$$P_{\text{erro}} = \frac{p_A}{\sqrt{2\pi\sigma_1^2}} \int_{\lambda}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x-A)^2}{2\sigma_1^2}\right) dx + \frac{p_B}{\sqrt{2\pi\sigma_2^2}} \int_{-\infty}^{\lambda} \exp\left(-\frac{(B-x)^2}{2\sigma_2^2}\right) dx \quad (2.9)$$

onde λ é o nível de decisão e σ_1^2 e σ_2^2 são as variâncias da variável aleatória gaussiana que afeta cada um dos eventos (ruído).

Através de uma mudança de variável ($x \rightarrow t$) e considerando que os eventos são equiprováveis ($p_A = p_B = 1/2$) é possível reduzir o integral e chegar a uma solução analítica.

Definindo $t_1 = \frac{x-A}{\sqrt{2}\sigma_1}$ e $t_2 = \frac{B-x}{\sqrt{2}\sigma_2}$ e através da mudança de variável ($dx_1 = dt_1\sqrt{2}\sigma_1$ e $dx_2 = dt_2\sqrt{2}\sigma_2$)

obtem-se:

$$P_{erro} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi\sigma_1^2}} \int_{\frac{\lambda-A}{\sqrt{2}\sigma_1}}^{\infty} \exp(-t_1^2) dt\sqrt{2}\sigma_1 + \frac{1}{2\sqrt{2\pi\sigma_2^2}} \int_{\frac{B-\lambda}{\sqrt{2}\sigma_2}}^{\infty} \exp(-t_2^2) dt\sqrt{2}\sigma_2 \quad (2.10)$$

Utilizando, então, a função de erro complementar a equação fica na seguinte forma

$$P_{erro} = \frac{1}{4} \operatorname{erfc}\left(\frac{\lambda-A}{\sqrt{2}\sigma_1}\right) + \frac{1}{4} \operatorname{erfc}\left(\frac{B-\lambda}{\sqrt{2}\sigma_2}\right) \quad (2.11)$$

Como é evidente na equação (2.11) a probabilidade de erro depende do nível de decisão. Logo, o nível de decisão ótimo que minimiza a probabilidade de erro, λ_{opt} , obtém-se igualando a seguinte derivada a zero, isto é,

$$\frac{dP_{erro}}{d\lambda} = -\frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-z_1^2) \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_1} + \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-z_2^2) \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_2} = 0 \Leftrightarrow \quad (2.12)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\exp(-z_2^2)}{\exp(-z_1^2)} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad (2.13)$$

Define-se $z_1 = \frac{\lambda-A}{\sqrt{2}\sigma_1}$ e $z_2 = \frac{B-\lambda}{\sqrt{2}\sigma_2}$. Através da primeira derivada da função de erro complementar $\frac{d\operatorname{erfc}(z)}{dz} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2}$ é possível chegar à seguinte equação,

$$z_1^2 - z_2^2 = \ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) \quad (2.14)$$

que substituindo z_1 e z_2 , obtém-se

$$\frac{(\lambda-A)^2}{2\sigma_1^2} - \frac{(B-\lambda)^2}{2\sigma_2^2} = \ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) \quad (2.15)$$

$$\Leftrightarrow \lambda^2(\sigma_2^2 - \sigma_1^2) + \lambda(2B\sigma_1^2 - 2A\sigma_2^2) + A^2\sigma_2^2 - B^2\sigma_1^2 - 2\sigma_1^2\sigma_2^2 \ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) = 0 \quad (2.16)$$

Se definirmos $C = \sigma_2^2 - \sigma_1^2$, $D = 2B\sigma_1^2 - 2A\sigma_2^2$ e $F = A^2\sigma_2^2 - B^2\sigma_1^2 - 2\sigma_1^2\sigma_2^2 \ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)$, obtemos uma expressão de segundo grau:

$$\lambda^2 C + \lambda D + F = 0 \quad (2.17)$$

que admite soluções para o nível de decisão ótimo, λ_{opt} , do tipo:

$$\lambda_{opt} = \frac{-D \pm \sqrt{D^2 - 4CF}}{2C} \quad (2.18)$$

Substituindo λ_{opt} na equação (2.11), chegamos ao valor da P_{erro} associado à correta identificação do evento.

No caso particular, em que o evento é caracterizado por duas variáveis aleatórias binárias (A e B), equiprováveis, afetadas igualmente por uma variável com o mesmo desvio padrão $\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma$, a equação (2.16) fica na seguinte forma,

$$2\lambda\sigma^2(B-A) + \sigma^2(A^2 - B^2) - 2\sigma^4 \ln(1) = 0 \quad (2.19)$$

Como $\ln(1) = 0$, e se resolvemos a equação em ordem a λ , obtém-se

$$\lambda = \frac{B + A}{2} \quad (2.20)$$

ou seja, o nível de decisão encontra-se a meia distância da soma dos valores médios do evento aleatório binário. Ao substituir este nível de decisão na equação (2.11) obtém-se a seguinte probabilidade de erro,

$$P_{erro} = \frac{1}{4} \operatorname{erfc} \left(\frac{B - A}{2\sqrt{2}\sigma} \right) + \frac{1}{4} \operatorname{erfc} \left(\frac{B + A}{2\sqrt{2}\sigma} \right) \quad (2.21)$$

2.4. Termometria molecular

Os termómetros luminescentes baseados na emissão de moléculas discretas de iões Ln^{3+} com ligantes orgânicos são chamados de termómetros moleculares. Este conceito de termometria molecular foi estendido a vários tipos de matrizes (por exemplo, polímeros e híbridos orgânicos-inorgânicos), e a diferentes morfologias desde materiais sólidos (*bulk*) a partículas de dimensões nanométricas, sendo, assim, muito versátil [21]. A natureza molecular introduz, uma vantagem importante quando comparados com a termometria convencional, que reside na elevada resolução espacial ($<10^{-6}$ m).

Em geral, os sistemas termométricos podem ser classificados como primários ou secundários. Os termómetros primários são caracterizados por equações de estado, bem estabelecidas, que relacionam diretamente um valor medido com a temperatura absoluta sem a necessidade de calibração, enquanto que os termómetros secundários devem ser referenciados a uma temperatura bem conhecida para a sua calibração [22]. Esta última pode ser uma limitação quando os termómetros são utilizados num meio diferente daquele em que foram calibrados. Os termómetros primários, ao contrário, superam essa limitação, já que o fator de calibração pode ser calculado sempre que o termómetro opera em diferentes meios, pois depende de quantidades espectroscópicas facilmente obtidas. Esta é uma vantagem óbvia tornando-os ideais para a deteção de temperatura em nanoescala [21].

A termometria luminescente baseia-se em três abordagens principais para a determinação da temperatura: i) deslocamento espectral de uma determinada transição; ii) medições de intensidade de emissão, utilizando a intensidade integrada de uma única transição ou de um par de transições; e, iii) medições de tempo de vida, utilizando os perfis de decaimento dos estados excitados emissores [21].

É importante perceber como a intensidade de emissão deve ser convertida em temperatura e como o desempenho de medidores luminescentes ratiométricos devem ser quantificados [21].

A conversão da intensidade integrada na temperatura é feita através do parâmetro termométrico Δ definido como:

$$\Delta = \frac{I_1}{I_2} \quad (2.22)$$

onde I_1 e I_2 são as intensidades integradas de duas transições. A relação entre as duas intensidades de emissão de energia pode ser racionalizada assumindo o modelo mais simples de equilíbrio térmico de Boltzmann entre duas emissões (Figura 2.8), denotado por $|1\rangle$ e $|2\rangle$, onde W_{10} é a taxa de absorção do estado fundamental $|0\rangle$ ao estado $|1\rangle$ e a intensidade I_{0i} ($i = 1, 2$) é:

$$I_{0i} = \hbar w_{0i} A_{0i} N_i \quad (2.23)$$

onde A_{01} e A_{02} e w_{01} e w_{02} são, respetivamente, as taxas de emissão espontânea total e as frequências angulares das transições $1 \rightarrow 0$ e $2 \rightarrow 0$, e N_1 e N_2 são as populações dos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$.

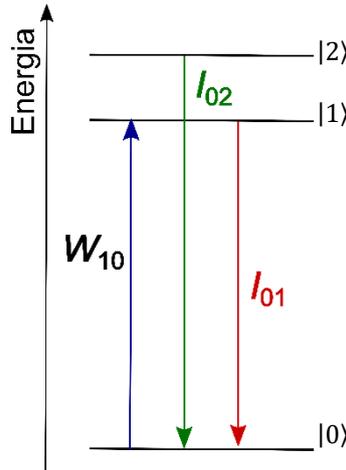


Figura 2.8 – Diagrama esquemático de três níveis de energia de um ião luminescente típico. Adaptado de [21].

Se esses dois níveis estiverem em equilíbrio térmico, N_1 e N_2 são relacionados por:

$$N_2 = N_1 \left(\frac{g_2}{g_1} \right) \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T} \right) \quad (2.24)$$

onde g_1 e g_2 são as degenerescências dos níveis 1 e 2 e ΔE é a diferença de energia entre o centro de massa de dois corpos em órbita entre si das bandas de emissão $2 \rightarrow 0$ e $1 \rightarrow 0$. A relação de intensidade de $2 \rightarrow 0$ ($I_{02} \equiv I_2$) e $1 \rightarrow 0$ ($I_{01} \equiv I_1$) é dada por:

$$\Delta = \frac{I_{02}}{I_{01}} = \frac{\hbar w_{02} A_{02} N_2}{\hbar w_{01} A_{01} N_1} = \frac{w_{02} A_{02} g_2}{w_{01} A_{01} g_1} \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T} \right) = B \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T} \right) \quad (2.25)$$

com $B = \frac{w_{02} A_{02} g_2}{w_{01} A_{01} g_1}$ denominado por fator de calibração e k_B é a contante de Boltzmann em $\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

A temperatura absoluta é, então, estimada a partir de:

$$T = \frac{\Delta E}{k_B} \frac{1}{\ln \left(\frac{B}{\Delta} \right)} \quad (2.26)$$

O desempenho de um termómetro de luminescência é baseado nos seguintes parâmetros [21]:

- i) sensibilidade térmica relativa, que indica a variação relativa do parâmetro termométrico Δ por grau da variação da temperatura e é definida por:

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \quad (2.27)$$

e expressa em $\%.K^{-1}$. Se $S_r > 0$ (sensibilidades negativas não fazem sentido) e um sinal negativo em $\frac{\partial \Delta}{\partial T}$ significa que Δ diminui com o aumento de temperatura.

- ii) incerteza de temperatura (ou resolução da temperatura), δT , que é a menor alteração de temperatura que pode ser detetada numa dada medição e é definida por

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \left| \frac{\delta \Delta}{\Delta} \right| \quad (2.28)$$

salientando que δT depende do desempenho do termómetro (quantificado pela sensibilidade relativa) e da configuração experimental.

- iii) resolução espacial e temporal. A resolução espacial, δx , é definida pela distância mínima entre os pontos que apresentam uma diferença de temperatura maior que δT (Equação (2.29)):

$$\delta x = \frac{\delta T}{|\vec{\nabla} T|_{max}} \quad (2.29)$$

onde $|\vec{\nabla} T|_{max}$ é o gradiente máximo de temperatura.

A resolução temporal, δt , é o intervalo de tempo mínimo entre as medições que apresentam uma diferença de temperatura maior que δT (equação (2.30)):

$$\delta t = \frac{\delta T}{\left| \frac{dT}{dt} \right|_{max}} \quad (2.30)$$

onde $\left| \frac{dT}{dt} \right|_{max}$ é a variação máxima de temperatura por unidade de tempo.

Estas duas resoluções são importantes para avaliar a aplicabilidade de um termómetro para medições dinâmicas de temperatura.

- iv) repetibilidade e reprodutibilidade que são dois componentes de precisão num sistema de medição, sendo as principais preocupações na engenharia de sensores. Uma vez que a grande maioria das aplicações industriais e científicas requerem monitoramento contínuo, é fundamental obter a mesma resposta sob o mesmo estímulo externo.

Ainda que os parâmetros, acima identificados, sejam de elevada relevância para a caracterização termométrica, estes não serão explicitamente calculados no âmbito desta dissertação, pois estão fora do seu objetivo. Acresce que para o termómetro selecionado como primário (Capítulo 5), estes parâmetros estão, já referenciados na literatura [23].

3. Camadas fotoluminescentes

Este capítulo descreve a síntese, o processamento e as propriedades de fotoluminescência das camadas óticas ativas que serão depositadas sobre os códigos QR permitindo a multiplexagem em cor (Capítulo 4) e a monitorização da temperatura (Capítulo 5). As camadas óticas ativas baseiam-se em complexos orgânicos de iões lantanídeos (Térbio, Tb^{3+} , e Európio, Eu^{3+}) e nanopartículas inorgânicas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$. A escolha destes centros emissores baseia-se na facilidade de síntese, estabilidade química à atmosfera ambiente, e nas suas propriedades de emissão na região do visível (vermelho e verde), nomeadamente, elevado rendimento quântico de emissão e foto estabilidade. Acresce que o espectro de emissão permite que sejam usados como termómetros luminescentes, conforme detalhado no Capítulo 5. Os complexos de iões lantanídeos foram incorporados em híbridos orgânicos-inorgânicos com o objetivo de facilitar o seu processamento na forma de filmes com espessura controlada.

3.1. Síntese e processamento das camadas óticas ativas

A síntese foi realizada pelo método sol-gel em estreita colaboração com o Doutor Lianshe Fu, Investigador Principal do laboratório Associado CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro e do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e com o Doutor Mengistie Bedasu, bolseiro de pós-doutoramento, do laboratório Associado CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro e dos Departamentos de Física e de Química da Universidade de Aveiro.

3.1.1. Nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$

As nanopartículas foram preparadas pelo método de co-precipitação baseado em solução seguindo a descrição detalhada em [24]. Resumidamente, misturam-se as soluções aquosas contendo $Y(NO_3)_3$ (7,60 mL, 0,4 M) e $Eu(NO_3)_3$ (0,80 mL, 0,2 M) num balão de fundo redondo. Adicionou-se água destilada (200 mL), ureia (6,0 g) e CTAB (1,5 g) à solução. Após 20 minutos de agitação magnética e 10 minutos de ultrasonicação, a solução foi submetida a refluxo, durante 4 horas, a 85 °C. Depois disso, a reação terminou e arrefeceu, naturalmente, até à temperatura ambiente. O precursor foi lavado com água destilada várias vezes, centrifugado e seco em ar, a 75 °C, durante 24 horas. O pó seco foi calcinado a 800 °C, durante 3 horas, com taxas de aquecimento e arrefecimento de, respetivamente, 2 e 5 °C.min⁻¹, resultando em nanopartículas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ esféricas de raio aproximadamente de 150 nm, conforme ilustram as imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) da Figura 3.1.

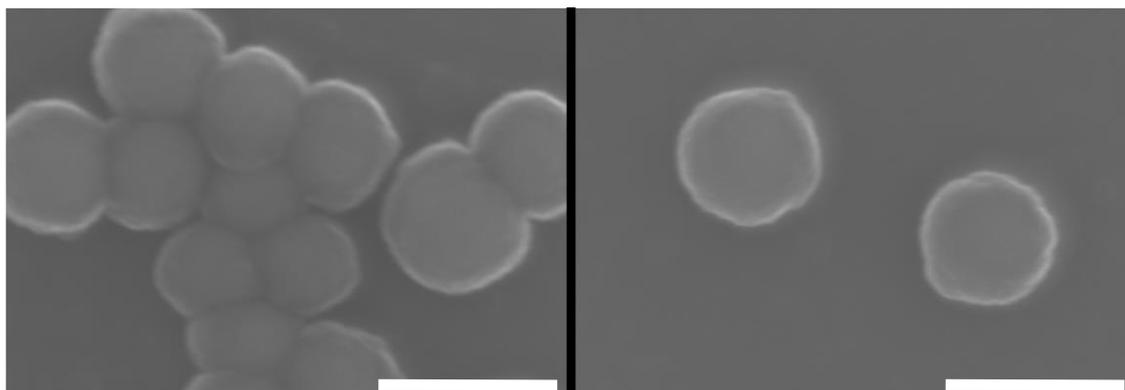


Figura 3.1 – Imagens SEM das nanopartículas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ esféricas. A escala representa 200 nm.

3.1.2. Complexos orgânicos de íons lantanídeos

Foram selecionados dois complexos, um com emissão na região espectral do verde contendo íons Tb^{3+} , com um rendimento quântico de emissão de 41 % (quando excitado a 270 nm) [25], e um outro complexo co-dopado com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , cuja emissão varia desde a região do amarelo até à região do vermelho, com rendimento quântico de 50 %.

O complexo $\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (Figura 3.2), em que 3Cl-acac representa 3-cloro-2,4-pentanedione, foi preparado, seguindo a descrição detalhada em [25]. Resumidamente, dissolveu-se 1 mM de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3 mM de 3Cl-acac em 5 mL de H_2O . O pH da solução foi ajustado para 7 por adição de uma quantidade apropriada de uma solução aquosa de NaOH (10 % p/v). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente, durante 3 h, para se obter o complexo $\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. O produto sólido foi filtrado, lavado com água e seco em dessecadores, à temperatura ambiente.

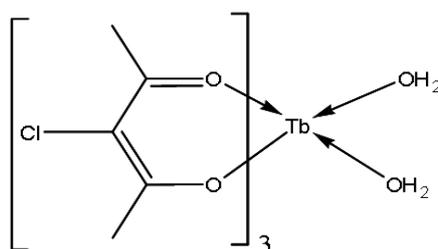


Figura 3.2 – Esquema da estrutura molecular do complexo orgânico $\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Adaptado de [25].

O complexo $\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{tfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (Figura 3.3), em que tfac representa 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione, foi sintetizado, seguindo a descrição detalhada em [26, 27]. Começou-se por adicionar tfac (0,37 mL, 3,0 mmol, Sigma-Aldrich) a 10 mL de água. Adicionou-se, também, uma certa quantidade de solução de amónio diluída (1,0 mol/L) e formou-se uma solução de duas fases. A mistura foi agitada, à temperatura ambiente, até se obter uma solução homogénea e o valor de pH foi mantido em torno de 8. Depois, adicionou-se $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (91,6 mg, 0,25 mmol,

Sigma-Aldrich) e $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (280,1 mg, 0,75 mmol, Sigma-Aldrich) em 15 mL de água e formou-se um precipitado. Agitou-se, ainda, a mistura a 50 °C e, depois, colocou-se à temperatura ambiente, durante uma noite. O precipitado foi removido por filtração, lavado com água e seco a 60 °C.

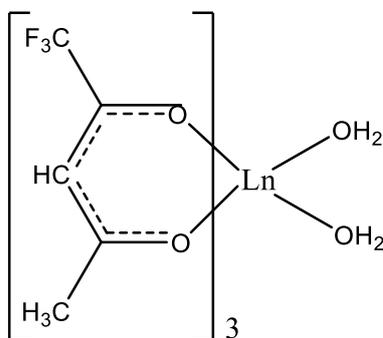


Figura 3.3 – Esquema da estrutura molecular do complexo orgânico $Ln(tfac)_3(H_2O)_3$ ($Ln=Eu_{0.25}Tb_{0.75}$).

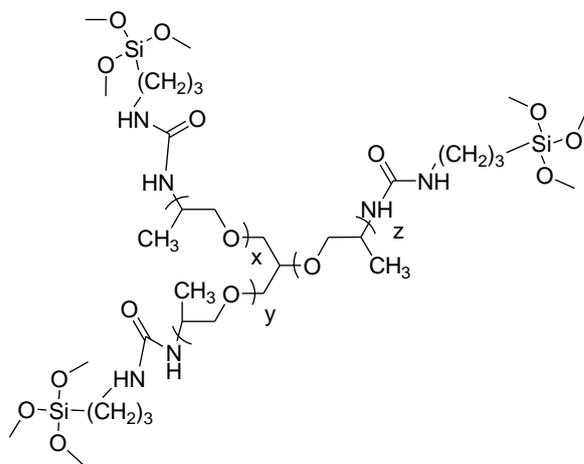
3.1.3. Híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por complexo de íons lantanídeos

No âmbito desta dissertação, as nanopartículas não foram incorporadas em qualquer matriz orgânica, pois ao contrário do observado no caso dos complexos, o procedimento de incorporação para as nanopartículas é mais complexo. Em particular, é necessário otimizar as condições químicas que evitem a aglomeração e a consequente diminuição do rendimento quântico da emissão, o que foi excluído do âmbito desta dissertação.

Síntese do híbrido orgânico-inorgânico tri-ureasil, t-U(5000). Este híbrido (Figura 3.4) foi sintetizado de acordo com a descrição previamente reportada em [28]. A primeira etapa de preparação envolve a formação de ligações covalentes entre o precursor alcoxisilano (3-isocianatopropiltriétoxissilano, ICPTES, Sigma-Aldrich, 95%) e o segmento oligopolioxiétilénico, através da reação entre o grupo isocianato do ICPTES e os grupos amina terminais Jeffamine T-5000® (Huntsman). Esta reação é efetuada em tetrahydrofurano (THF) a 82° C e mantida em refluxo durante 18 horas, resultando o precursor híbrido não hidrolisado triureiapropiltriétoxissilano, t-UPTES(5000). Em seguida, é feita a evaporação do THF. Na segunda etapa da síntese, adiciona-se etanol ao precursor t-UPTES(5000), no qual foi dissolvido HCl para dar início às reações de hidrólise e condensação. A mistura é mantida sobre agitação durante 30 minutos, sendo, depois, necessárias algumas horas para a gelificação. A incorporação do complexo no híbrido é feita nesta etapa.

Síntese do tri-ureasil dopado com $Tb(3Cl-acac)_3(H_2O)_2$. Uma solução de $Tb(3Cl-acac)_3(H_2O)_2$ (5,8 mg, 0,01 mmol) e 1 mL etanol (Fisher Scientific, 99,9 %) foi deixado sobre agitação magnética durante 20 minutos. A esta solução foram adicionados 2 g de t-UPTES(5000), com 25 μ L de água, e agitada durante 15 minutos. Em seguida, foram adicionados 50 μ L de HCl 0,5 M (Sigma Aldrich,

37 %) para alterar o pH de 9 para 2, por forma a diminuir o tempo da transição sol-gel. Este material tem um tempo de gelificação de, aproximadamente, 3 horas, a 40 °C.



t-U(5000), $(x+y+z)=85$

Figura 3.4 – Esquema da estrutura molecular do híbrido tri-ureasil, t-U(5000). Adaptado de [28].

Síntese do híbrido orgânico-inorgânico di-ureasil, d-U(600). Este híbrido foi sintetizado de acordo com a descrição previamente reportada em [29]. A primeira etapa desta síntese passa pela formação do precursor de ureia reticulado não hidrolisado. O d-UPTES(600) foi preparado por adição de isocianatopropiltrióxido de silano (ICPTES, Sigma-Aldrich, 95 %) a uma solução de Jeffamine ED-600® (Sigma-Aldrich, 97 %), com razão molar, respetivamente, de 1:2, em tetrahydrofurano seco (THF, Sigma-Aldrich, 99,9 %). Esta solução foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, durante 24 h, resultando no precursor híbrido d-U(600), onde está representado o esquema da sua estrutura molecular na Figura 3.5.

Síntese do di-ureasil dopado com $\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{tfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Adicionaram-se 0,75 mL de etanol (EtOH) ao di-ureasil d-U(600) (1,0 g, 0,914 mmol) e a mistura foi agitada, à temperatura ambiente, durante 10 minutos. Depois, adicionou-se 5 mg de $\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{tfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, dissolvido em 0,75 mL de clorofórmio (CHCl_3), e, a solução foi agitada durante mais 10 minutos. Acrescentou-se, ainda, uma certa quantidade de água acidificada com ácido clorídrico HCl (pH=1), sob agitação, para catalisar a hidrólise e a reação de condensação. A razão molar de d-UPTES(600): H_2O foi de 1:6. A solução resultante foi agitada, à temperatura ambiente, durante mais 2h. Em seguida, a mesma, foi colocada em condições ambientais durante mais tempo, até ter um aspeto viscoso.

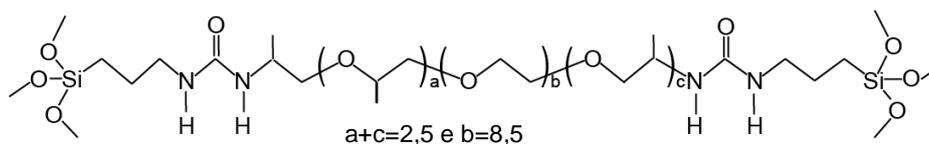


Figura 3.5 - Esquema da estrutura molecular do híbrido di-ureasil, d-U(600). Adaptado de [29].

3.2. Caracterização Ótica

3.2.1. Detalhes experimentais

Os espectros de emissão e de excitação foram medidos utilizando um espectroscópio Fluorolog3® Horiba Scientific (Modelo FL3-2T), com um espectrômetro de excitação com uma rede de difração dupla (equipado com uma grelha de 1200 linhas/mm a 330 nm) e um monocromador de emissão TRIAX 320 (equipado com uma grelha de 1200 linhas/mm a 500 nm, densidade linear recíproca de 2,6 nm.mm⁻¹), acoplado a um fotomultiplicador R928 Hamamatsu, utilizando o modo de aquisição face frontal. A fonte de excitação utilizada é uma lâmpada de xénon (450 W). Os espectros de emissão foram corrigidos à resposta espectral ótica do espectrofluorímetro e os espectros de excitação foram corrigidos à distribuição espectral da intensidade da lâmpada utilizando um detector de referência de fotodíodo.

3.2.2. Fotoluminescência

3.2.2.1. Multiplexagem em cor

A multiplexagem em cor do código QR será conseguida usando uma camada emissora na região espectral do verde baseada em íons Tb³⁺. A Figura 3.6 (a) mostra os espectros de emissão do híbrido tri-ureasil dopado com Tb(3Cl-acac)₃(H₂O)₂ excitados a diferentes comprimentos de onda entre 265 nm e 377 nm. A Figura 3.6 (b) mostra o espectro de excitação monitorado no máximo da banda larga (435 nm) e no máximo da transição do Tb³⁺ (545 nm).

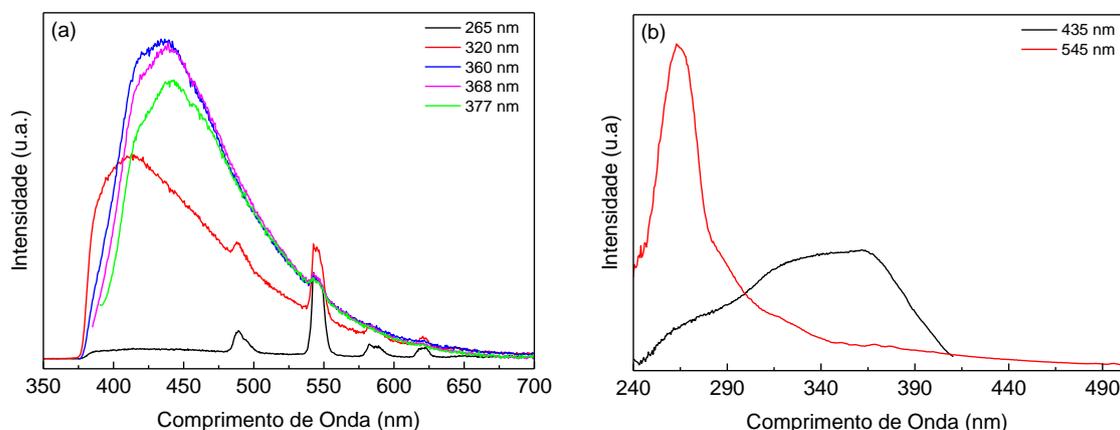


Figura 3.6 – Espectros de (a) emissão e de (b) excitação do t-U(5000)-Tb(3Cl-acac)₃(H₂O)₂.

O espectro de emissão mostra uma série de riscas estreitas (entradas em torno de 490, 545, 580 e 620 nm) características das transições do íon lantanídeo Tb³⁺. Para além disso, notamos a presença de uma banda larga, cujo máximo se situa a aproximadamente 435 nm. Esta banda é característica da rede híbrida tal como relatado anteriormente [28].

Em seguida, analisou-se a emissão com excitação a 265 nm, mas com uma maior resolução espectral (0,05 nm), Figura 3.7. Verifica-se que o espectro do tri-ureasil dopado com Tb(3Cl-acac)₃(H₂O)₂ é composto por um conjunto de riscas estreitas correspondente às transições

típicas do ião lantanídeo Tb^{3+} entre o estado excitado 5D_4 e os níveis $^7F_{6-3}$ do multiplete fundamental, em que a transição dominante é $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ na região espectral do verde (545 nm), tal como observado na Figura 3.6.

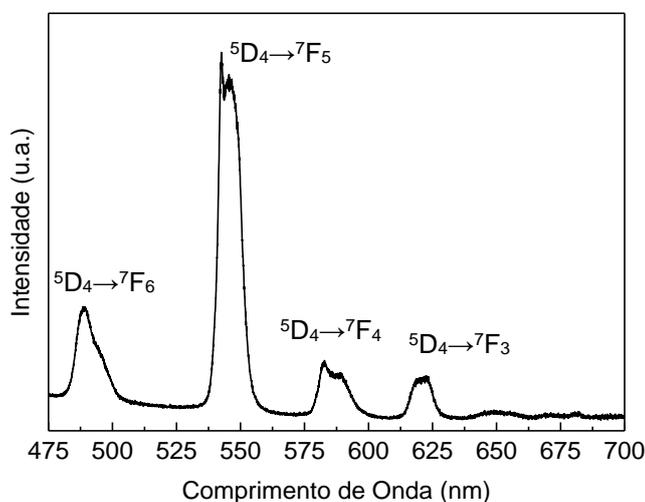


Figura 3.7 – Espectro de emissão de alta resolução do $t\text{-U}(5000)\text{-Tb}(3\text{Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, excitado a 265 nm.

3.2.2.2. Sensores de Temperatura

Nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

A Figura 3.8 (a) mostra o espectro de emissão sob excitação UV (254 nm) e a Figura 3.8 (b) mostra o espectro de excitação monitorizado em torno da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (708 nm) das nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Podemos verificar a presença de riscas estreitas, na região do visível, que correspondem às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ do ião Eu^{3+} tal como relatado em [23].

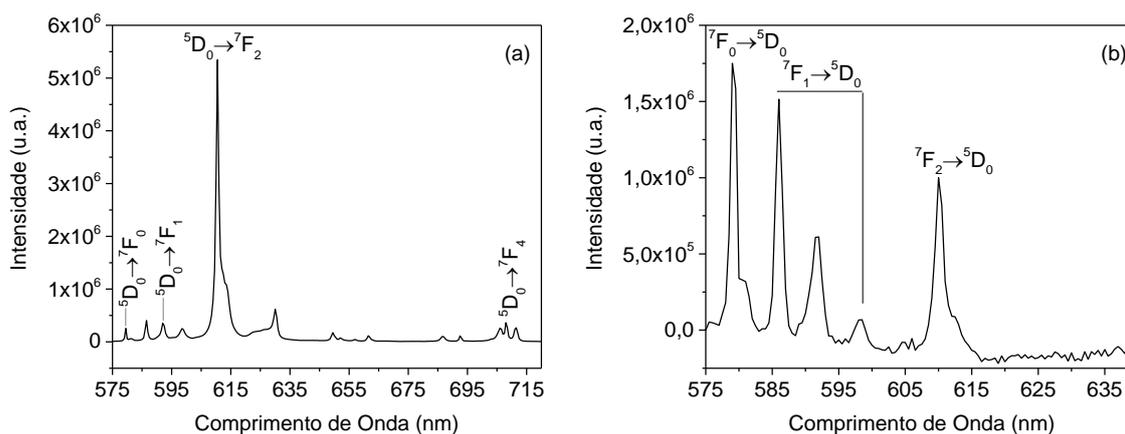


Figura 3.8 – Espectros de (a) emissão e de (b) excitação das nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ medidos a 300 K e (a) excitados a 254 nm e (b) monitorados a 708 nm.

Na gama correspondente à componente de intensidade mais elevada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, o espectro mostra que existem de facto duas componentes de Stark não degeneradas muito próximas em energia. Assim, quando excitada a 610,5 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), a absorção ocorre a partir destes dois

níveis de Stark muito próximos. Isto equivale a tomar toda a área sob a curva de emissão, em torno de 610,5 nm, incluindo os dois níveis de Stark.

Outra região importante neste estudo é a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (579,5 nm) por ser uma transição tipo dipolo elétrico [23].

No sentido de compreender como varia a emissão das nanopartículas de Eu^{3+} em função da temperatura, foram medidos espectros de emissão, monitorizando os comprimentos de onda de 610,5 e 579,5 nm, e variando a temperatura entre os 300K e os 330 K recorrendo a um controlador de temperatura.

A Figura 3.9 (a) mostra que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ aumenta com a temperatura devido ao aumento da população térmica do estado 5D_0 e a Figura 3.9 (b) mostra que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ apresenta uma diminuição pouco significativa devido ao despovoamento térmico do estado fundamental 7F_0 .

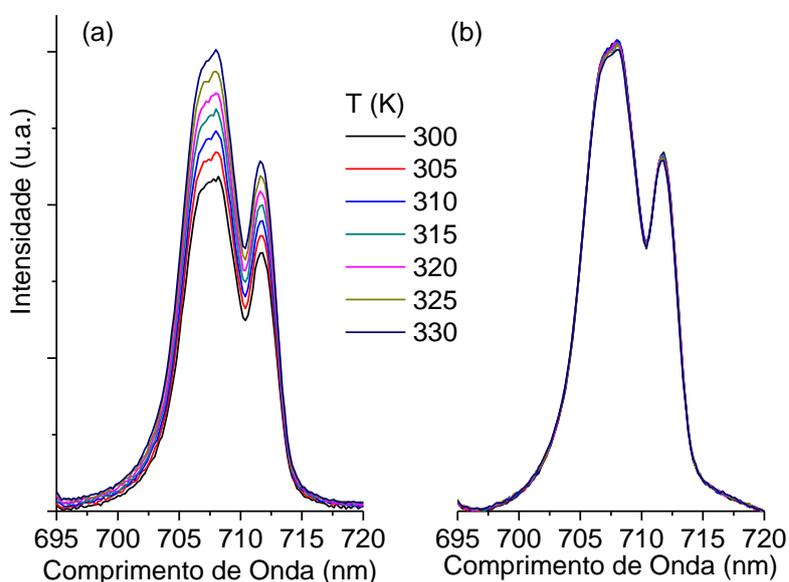


Figura 3.9 – Espectros de emissão, em função da temperatura (300-330 K), das nanopartículas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ excitados a (a) 610,5 nm e (b) 579,5 nm.

O parâmetro termométrico é determinado a partir das intensidades integradas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, dada na Figura 3.9 (a) e (b), depois de serem corrigidos pela respetiva intensidade de excitação [23].

A Figura 3.10 mostra os valores termométricos experimentais e calculados usando a equação (2.25) do parâmetro termométrico teórico, Δ , onde $\Delta E = 875 \text{ cm}^{-1}$ (valor obtido a partir da diferença de energia entre o pico de excitação e o máximo no espectro de emissão na Figura 3.8 (a)).

Os valores calculados estão em concordância com os valores experimentais, obtendo um coeficiente de determinação de $R^2 > 0,985$ e um fator de calibração de 52.

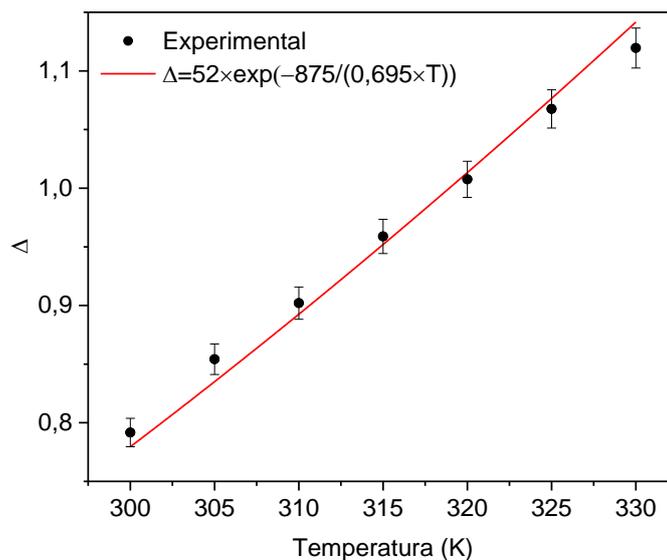


Figura 3.10 – Parâmetro termométrico. Os pontos são valores experimentais do parâmetro Δ obtido dos espectros acima representados após ser corrigido pela respectiva intensidade de excitação. A linha a cheio representa o melhor ajuste possível obtido a partir da equação (2.25).

Di-ureasil dopado com $\text{Eu}_{0,25}\text{Tb}_{0,75}(\text{tfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

A Figura 3.11 exemplifica a emissão do tri-ureasil co-dopado com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . A emissão resulta das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ do íon Eu^{3+} e das transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,5}$ do íon Tb^{3+} [30]. Tal como a figura ilustra a intensidade relativa entre as transições depende da temperatura. A dependência da intensidade de emissão com a temperatura será usada como base para a determinação de coordenadas de cor (x, y) e assim mostrar o conceito de sensor de temperatura através do diagrama de cor definido pela CIE.

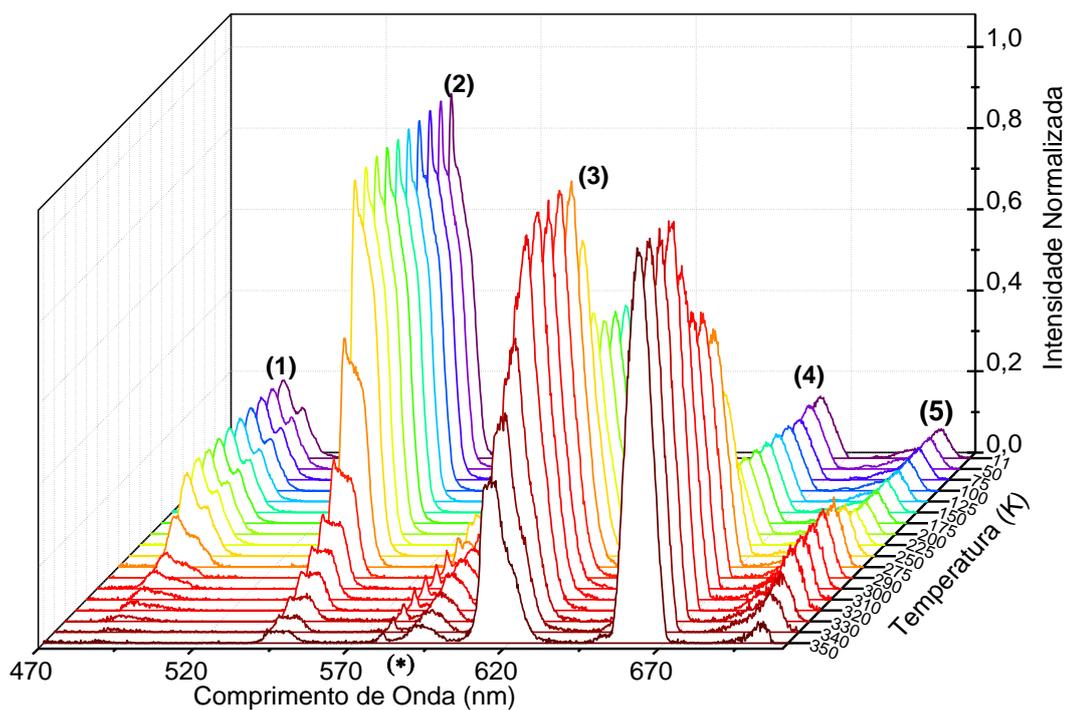


Figura 3.11 – Espectros de emissão, excitados a 330 nm, em função da temperatura (11-350 K), do d-U(600)-Eu_{0.25}Tb_{0.75}(tfac)₃. As linhas estreitas atribuídas a (1), (2), (3), (4) e (5) correspondem, respetivamente, às transições ⁵D₄→⁷F_{6,5} (Tb³⁺) e ⁵D₀→⁷F₂₋₄ (Eu³⁺). O (*) representa a sobreposição das emissões do Eu³⁺ (⁵D₀→⁷F_{0,1}) e do Tb³⁺ (⁵D₄→⁷F₄).

4. Multiplexagem e desmultiplexagem de códigos QR

Neste capítulo será descrita a produção dos códigos QR e multiplexagem dos mesmos, desde os códigos base a preto e branco aos códigos 3D impressos em PMMA (polimetilmetacrilato). Este material apresenta uma elevada transparência que é necessária para que o código base continue visível mesmo após a sobreposição e quando exposto a radiação UV não se deforme.

A técnica de multiplexagem de códigos QR apresentada neste trabalho permite preservar as características que tornam os códigos QR tão interessantes, como a sua simplicidade e a sua facilidade de leitura, mas aumentando a sua capacidade de armazenar informação.

Este capítulo tem, também, como objetivo descrever o estudo da sobreposição de múltiplas camadas com emissões diferentes, em particular, qual o efeito que esta sobreposição terá nas coordenadas RGB e sobre a possibilidade de identificar os diferentes módulos. Para isso, desenvolveu-se um algoritmo para desmultiplexar os códigos QR.

4.1. Processamento e multiplexagem de códigos QR

Os códigos que foram gerados são de versão 1, com o objetivo de simplificar a demonstração e terem módulos maiores para as mesmas dimensões físicas. É também utilizado o menor nível de correção de erro possível para que a descodificação seja feita com o mínimo de correções.

Para gerar os códigos QR foi utilizado o programa *online* de codificação *OnBarcode.com* [31] que permite escolher a versão do código, o valor de correção de erro e o tamanho dos módulos. Foram gerados três códigos diferentes representados na Figura 4.1, de versão 1, com um nível de correção de erro L, com os seguintes textos⁷:

- i) UA;
- ii) IT;
- iii) MEASURE THE TEMPERATURE.

⁷ As mensagens são escritas de acordo com a norma ISO/IEC 18004 [11] para o uso do modo alfanumérico.

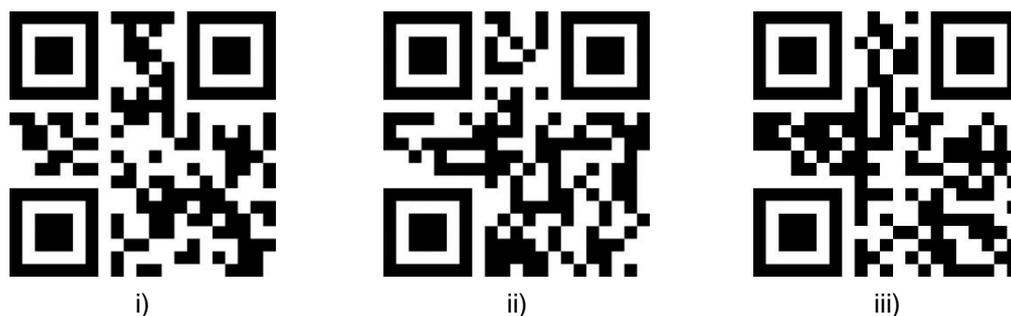


Figura 4.1 – Códigos QR gerados, i) UA, ii) IT e iii) MEASURE THE TEMPERATURE.

As imagens geradas foram decodificadas através de uma aplicação para *smartphone* (*QR or Barcode Scanner* [32]) para garantir que a codificação estava correta. Em seguida, estas foram tratadas para proceder à impressão em 2D numa impressora convencional e à impressão 3D de forma a servirem de molde transparente para depositar o material híbrido. A impressão dos códigos transparentes foi feita em duas impressoras 3D, modelo MakerBot Replicator2 e Ultimaker2 Extended+, no iStartLab – parceria Instituto Superior Técnico/American Corner e modelo Prusa i3 na Associação de Física da Universidade de Aveiro. Através da impressão 3D foi possível criar moldes dos códigos QR gerados, com uma espessura de 0,5 mm e 6 cm de lado.

Os moldes são feitos em PMMA e foram revestidos com o tri-ureiasil dopado com $Tb(3Cl-acac)_3(H_2O)_2$ através da técnica de imersão de substrato. Devido às propriedades dos materiais usados mesmo após a deposição do material híbrido, os códigos ainda são transparentes o que permite distinguir a olho nu outras cores através deles.

A multiplexagem dos códigos QR foi feita sobrepondo o código feito em PMMA revestido com o material híbrido orgânico-inorgânico luminescente a um código impresso em papel. O dispositivo escolhido para capturar as imagens da sobreposição dos códigos QR, foi uma câmara fotográfica incorporada num dispositivo móvel com as seguintes características: Resolução – 4160 x 3120 pixel; Dimensão do sensor – 1/3” polegadas. Foram tiradas fotografias à luz ambiente (Figura 4.2 (a)) e sob uma excitação UV a 254 nm (Figura 4.2 (b)).

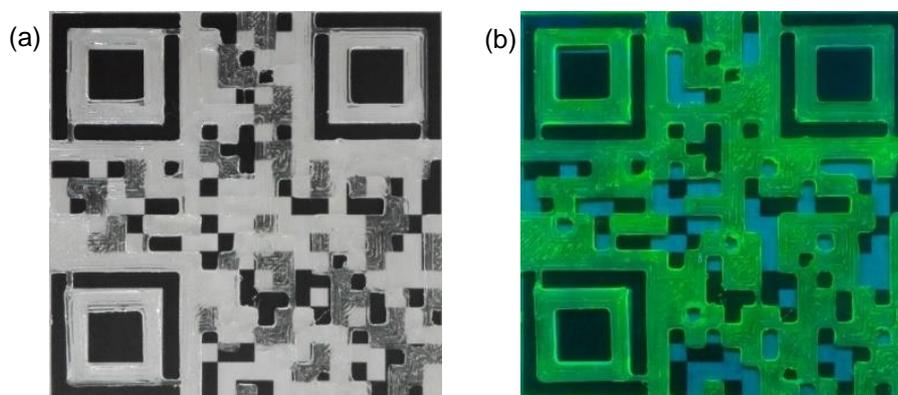


Figura 4.2 – Código QR impresso em PMMA revestido com t-U(5000)-Tb(3Cl-acac)₃(H₂O)₂, (a) à luz ambiente; e (b) sob excitação UV a 254 nm.

4.2. Análise qualitativa das coordenadas RGB

Com o objetivo de desenvolver um algoritmo de demultiplexagem de códigos QR, começou-se por estudar qualitativamente as coordenadas RGB. É necessário perceber como é que as coordenadas RGB dos módulos variam e como se podem relacionar entre si de forma a agrupar módulos semelhantes.

Num primeiro estudo propôs-se uma análise tridimensional, onde se faz um agrupamento de zonas diretamente, isto é, analisava-se as coordenadas RGB tridimensionalmente de cada pixel da imagem recorrendo ao uso de centroides que definem cada cor presente no código [33]. Na Figura 4.3 está representado um exemplo de agrupamento tridimensional das coordenadas RGB da imagem da Figura 4.2 (b), onde se vê claramente três zonas distintas que correspondem às cores presentes no código QR.

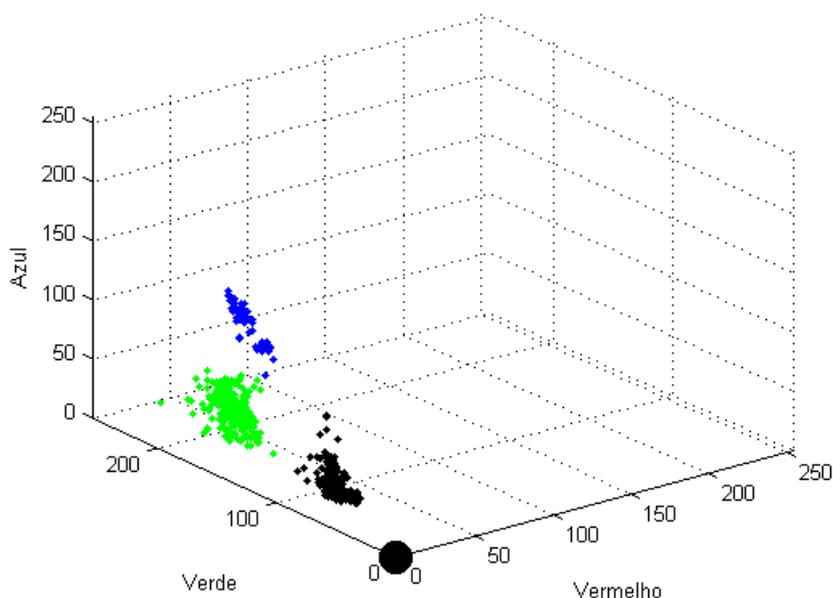


Figura 4.3 – Exemplo de agrupamento tridimensional das coordenadas RGB.

Contudo, neste trabalho foi testada uma abordagem diferente através de uma análise bidimensional, onde se fez um agrupamento de zonas indiretamente, com o objetivo de minimizar erros e tornar o processo mais simples. A Figura 4.4 mostra um exemplo do agrupamento bidimensional das coordenadas Verde e Azul, onde as linhas a tracejado representam a separação de cada agrupamento. A posição destas linhas é possível ser calculada de maneira a obter-se o melhor agrupamento possível dos módulos.

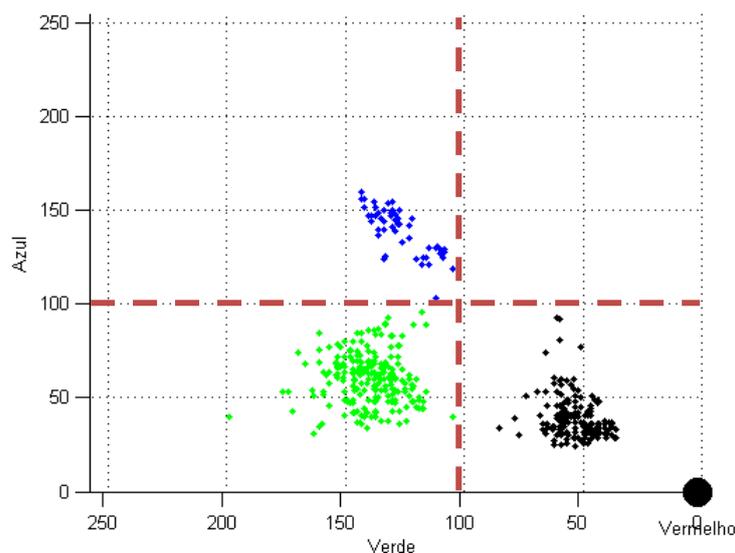


Figura 4.4 – Exemplo de agrupamento bidimensional a partir da análise tridimensional das coordenadas RGB.

Esta abordagem é baseada na análise das coordenadas RGB através de histogramas. A função densidade de probabilidade de eventos gaussianos analisada na secção 2.3 é aplicada neste estudo, para cada coordenada de cor, com o objetivo de perceber como é que os pontos de distribuem dentro da gama de valores de intensidade. Recorrendo ao ajuste gaussiano, consegue-se obter o nível de decisão ótimo entre duas gaussianas e assim definir os parâmetros de fronteira das coordenadas de cor.

De maneira a minimizar erros e obter um melhor ajuste da função gaussiana optou-se por usar três amostras, fazendo a soma da função densidade de probabilidade de cada uma delas. Cada amostra é uma fotografia do código QR excitado com radiação UV.

Antes da análise dos histogramas, retirou-se um conjunto central de pontos a cada módulo de forma a eliminar zonas de fronteira e, de seguida, aplicaram-se as três medidas de tendência central (média, moda e mediana) para as coordenadas RGB dos pixels correspondentes a cada módulo. A Figura 4.5 representa a distribuição de intensidades da coordenada de cor G (verde), das três medidas de tendência central, de um código QR teste.

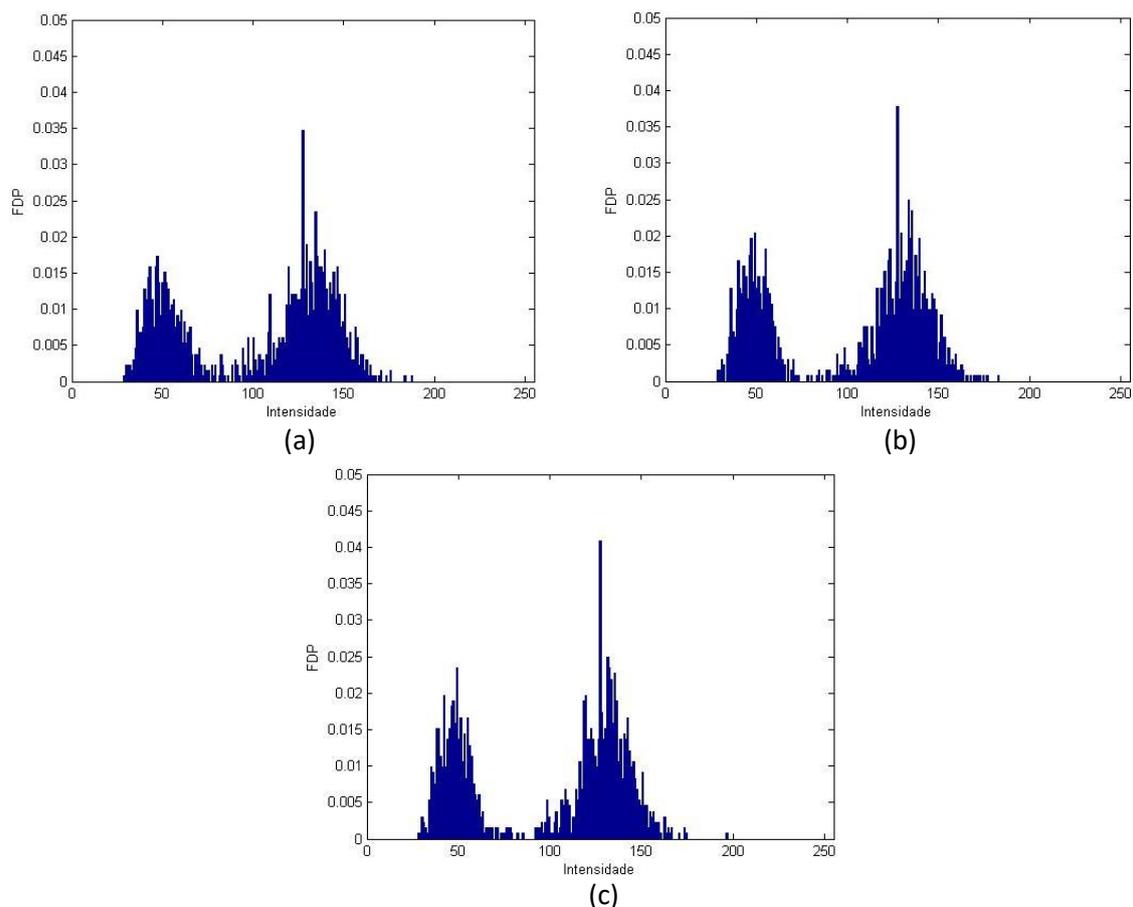


Figura 4.5 – Histogramas, para a coordenada de cor G (verde), das três medidas de tendência central (a) média, (b) mediada e (c) moda, de um código QR teste.

Verificou-se que a moda é a que apresenta os melhores resultados, resultando numa melhor separação de zonas e um menor erro no ajuste dos histogramas a curvas gaussianas.

Numa análise mais profunda, fez-se o ajuste gaussiano obtendo a média e o desvio padrão para todas as gaussianas representadas nos histogramas obtidos. Através da utilização dos métodos descritos no Capítulo 2, calculou-se o nível de decisão ótimo, λ_{opt} , e a probabilidade de erro para as coordenadas de cor G (verde) e B (azul) e para cada medida de tendência central (média, moda e mediana), obtendo-se os resultados representados na Tabela 4.1.

De notar que a coordenada R (vermelha) não foi analisada devido ao facto da sua distribuição de intensidade ser praticamente nula e assim não influenciar o estudo.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos, para cada medida de tendência central, do nível de decisão ótimo, λ_{opt} , e da probabilidade de erro, P_{erro} , para as coordenadas G (verde) e B (azul), analisando a sobreposição de três amostras, considerando que o código foi excitado com radiação UV de 254 nm.

			Média	Mediana	Moda
Excitação UV Sobreposição Soma	Verde	λ_{opt}	85,5	83,2	82,9
		P_{erro}	0,020	0,009	0,005
	Azul	λ_{opt}	97,2	103,9	104,7
		P_{erro}	0,140	0,080	0,040

Podemos concluir que a moda terá uma probabilidade de erro menor quando comparada com as outras medidas de tendência central e, por conseguinte, será a melhor medida de tendência a ser aplicada no método de estudo.

4.3. Algoritmo de desmultiplexagem implantado

Para facilitar o processo de desmultiplexagem e repetibilidade do mesmo foi criado uma rotina em *matlab* que tem como capacidade a análise dos códigos QR gerados de forma automática tendo apenas de fazer algumas escolhas ao longo do código.

Esta rotina pode ser dividida em quatro partes:

1. Detecção e separação dos módulos;
2. Simplificação da matriz original;
3. Agrupamento de cada módulo consoante as suas coordenadas de cor RGB;
4. Comparação com o código original.

Como primeiro passo é necessário arranjar a imagem antes de a carregar no *Matlab*, isto é, é necessário recortar o perímetro exterior (*quiet zone*). Quando carregada a imagem no *Matlab* é necessário fazer um recorte de cada módulo da mesma para que seja possível aplicar os métodos descritos para a definição das coordenadas.

Através das dimensões da matriz original e da versão do código é possível determinar o número de pixels de cada módulo, dividindo o número total de pixels pelo número de módulos por linha e coluna. Em seguida, retira-se um conjunto central de pontos para cada módulo em forma de matriz quadrada e eliminam-se todas as zonas de fronteira que contenham partes de módulos vizinhos. Desta maneira, recorta-se os módulos juntando-os, agora, com os pontos corretos (sem a zona fronteira).

O segundo passo consiste na aplicação da moda (método escolhido na secção 4.2) para reduzir cada grupo de pontos por módulo para um valor RGB único representativo de todos os

pontos desse grupo. Posto isto, faz-se histogramas para cada coordenada RGB dos módulos da matriz para a medida de tendência central escolhida, com o objetivo de perceber como é que os pontos de cada coordenada se distribuem dentro da gama de valores de intensidade. Percebeu-se que os pontos têm uma distribuição normal definida pela função de Gauss – método descrito no Capítulo 2.

Em seguida, procede-se à aplicação da função de distribuição Gaussiana (equação (2.6)) onde a rotina permite predefinir inicialmente a altura de cada pico e a correspondente posição das gaussianas a serem analisadas para cada coordenada de cor de forma a obter o respetivo ajuste gaussiano. Através disto, chegamos aos valores da média e do desvio padrão para cada gaussiana, que, ao serem aplicados nas equações (2.18) e (2.11) obtemos o valor do nível de decisão ótimo, λ_{opt} , e da probabilidade de erro, P_{erro} .

O passo seguinte é relativo ao agrupamento dos módulos em função das suas coordenadas RGB, isto é, juntar pontos com coordenadas RGB semelhantes definindo parâmetros de fronteira através do nível de decisão obtido para cada coordenada de cor. É de esperar que os pontos estejam no melhor agrupamento possível resultando na desmultiplexagem do código QR analisado.

Após a obtenção da imagem do código QR desmultiplexado, é necessário juntar os grupos de módulos para gerar os códigos originais. No caso de iluminação com radiação UV, considera-se que a cor azul e preta, correspondem unicamente a módulos pretos e que a cor verde (módulos com emissão do material) corresponde aos módulos brancos. No caso da excitação com luz ambiente não é necessário juntar grupos de módulos, uma vez que à luz ambiente o código continua a ser preto e branco e é possível fazer a separação dos módulos unicamente através do nível de decisão.

Por fim, este algoritmo tem ainda a capacidade de comparar o código obtido através da desmultiplexagem com o código original identificando possíveis módulos errados e representar os mesmos.

4.4. Desmultiplexagem dos códigos QR

Para analisar a multiplexagem do código QR excitado com luz ambiente, utilizaram-se três amostras (método escolhido na secção 4.2), todas semelhantes entre si, com o objetivo de minimizar alguns erros. Em seguida, fez-se a deteção e separação dos módulos reduzindo, assim, o número de pixels (Figura 4.6).

À luz ambiente verifica-se que é possível distinguir visualmente os módulos dos dois códigos (Figura 4.6 (a)).

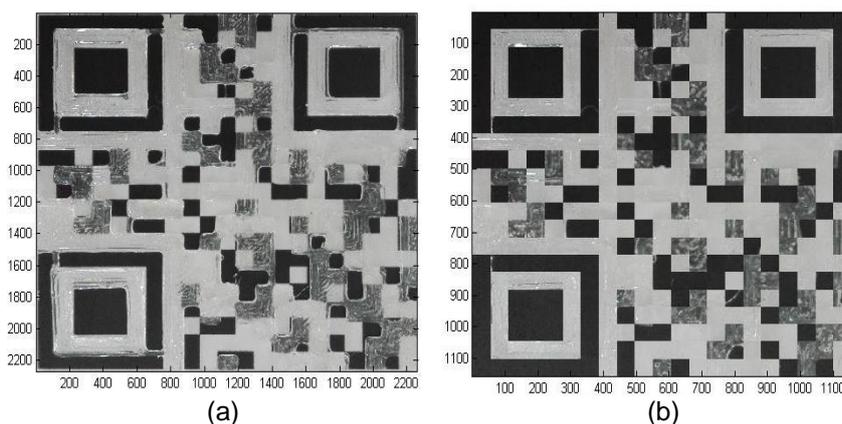


Figura 4.6 – Amostra de t-U(5000)-Tb(3Cl-acac)₃(H₂O)₂, (a) antes da separação de módulos e (b) após a separação de módulos.

Posteriormente, converteu-se a imagem RGB para uma imagem em tons de cinza e fez-se a distribuição de intensidade relativa à moda (Figura 4.7). Obteve-se através dos ajustes gaussianos, o nível de decisão ótimo, λ_{opt} , e a probabilidade de erro, P_{erro} , correspondente, representados na Tabela 4.2.

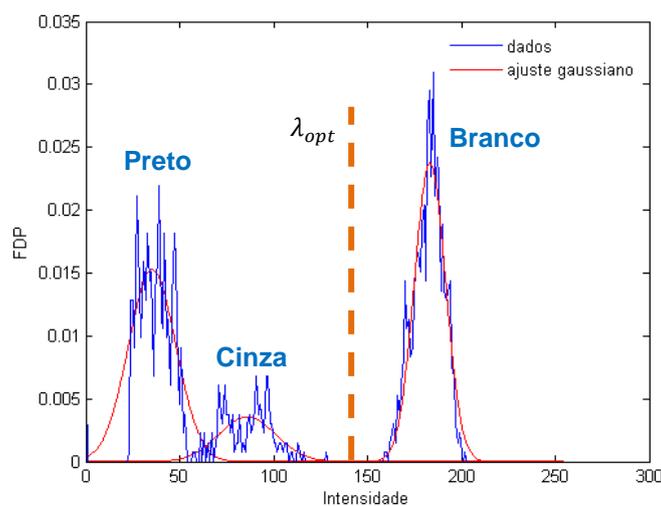


Figura 4.7 – Distribuição espectral da intensidade, a azul, e representação dos ajustes gaussianos aplicados a cada curva, a vermelho, relativa à moda, para o código excitado com luz ambiente.

Tabela 4.2 – Dados obtidos do nível de decisão ótimo, λ_{opt} , e da probabilidade de erro, P_{erro} , relativos ao código QR excitado com luz ambiente.

λ_{opt}	P_{erro}
147,5	0,002

Analisando o agrupamento dos módulos com base nos seus valores de intensidade relativos aos tons de cinza, incluímos o valor do nível de decisão e obtém-se a Figura 4.8 (a). Comparando com o código base (Figura 4.8 (b)) verifica-se que não há nenhum módulo errado. E assim através da excitação com luz ambiente consegue-se obter o código base sem qualquer tipo de erro.

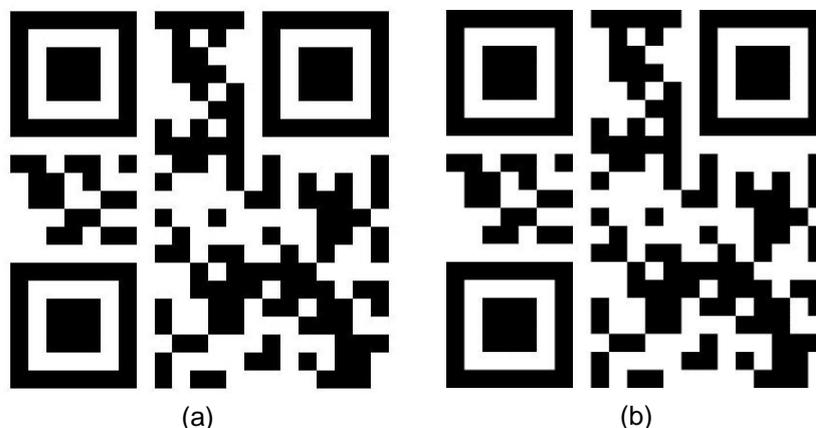


Figura 4.8 – (a) Resultado da desmultiplexagem do código QR quando excitação com luz ambiente; (b) Código QR base original.

Fazendo a análise com excitação UV podemos observar a Figura 4.9 (a) e (b) que representa, respetivamente, a imagem original e a imagem com a separação de módulos. Utilizaram-se três amostras (método escolhido na secção 4.2), todas semelhantes entre si, na análise com excitação UV com o objetivo de minimizar alguns erros.

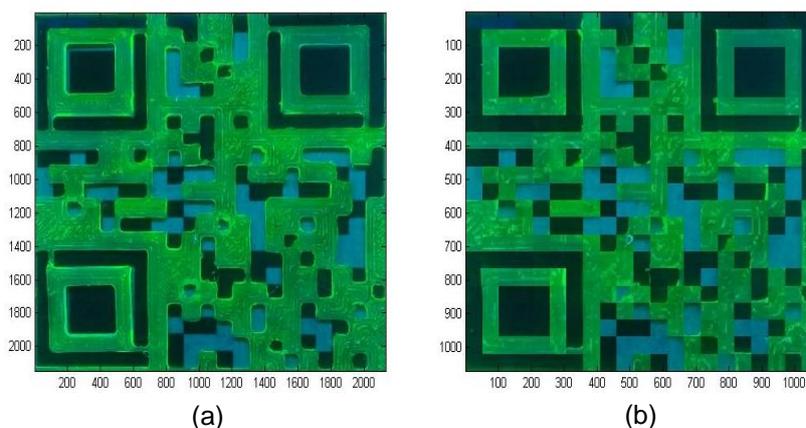
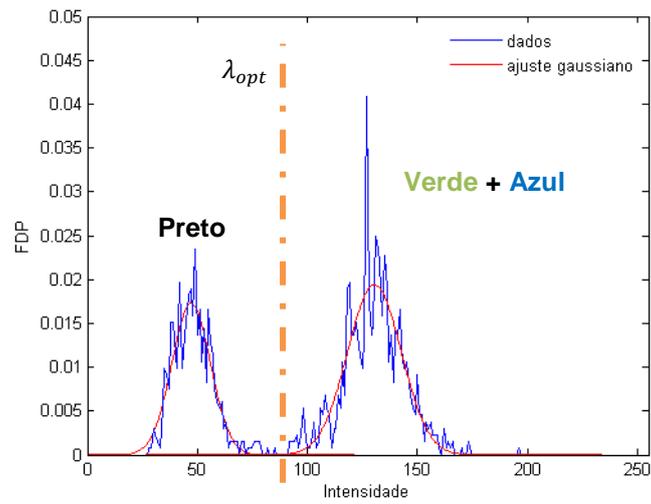
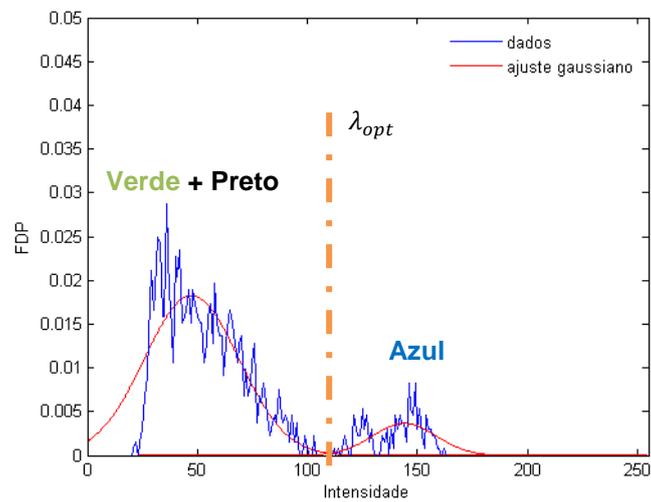


Figura 4.9 – Amostra de $t\text{-U}(5000)\text{-Tb}(3\text{Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ com excitação UV a 254 nm, (a) antes da separação de módulos e (b) após a separação de módulos.

Ao analisar a distribuição de intensidade para cada coordenada RGB obtém-se a Figura 4.10 relativamente à moda para as coordenadas G (verde) e B (azul) onde se obteve através dos ajustes gaussianos os níveis de decisão ótimo, λ_{opt} , e as probabilidades de erro, P_{erro} (Tabela 4.3).



(a)



(b)

Figura 4.10 - Distribuição espectral da intensidade, a azul, e representação dos ajustes gaussianos aplicados a cada curva, a vermelho, relativa à moda, para o código excitado com radiação UV a 254 nm, (a) para a coordenada G(verde) e (b) para a coordenada B (azul).

Tabela 4.3 - Dados obtidos dos níveis de decisão ótimo, λ_{opt} , e das probabilidades de erro, P_{erro} , associadas às coordenadas de cores azul e verde relativos ao código QR com excitação UV.

Coordenada de cor	λ_{opt}	P_{erro}
Azul	104,7	0,023
Verde	82,9	0,003

Passando à análise do agrupamento dos módulos consoante os seus valores RGB, onde incluímos o valor do nível de decisão, obtém-se o resultado da desmultiplexagem do código QR representado na Figura 4.11.

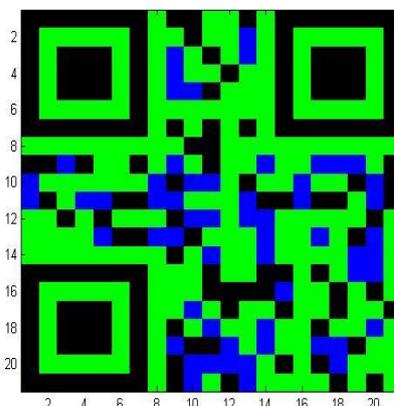


Figura 4.11 – Resultado da desmultiplexagem do código QR quando excitado com radiação UV.

Com o objetivo de comparar o código obtido após o processamento com o código sobreposto original, considerou-se que as cores azul e preto como sendo unicamente módulos pretos e a cor verde como sendo módulos brancos e verificou-se a quantidade de módulos errados quando comparado com o código original (Figura 4.12).

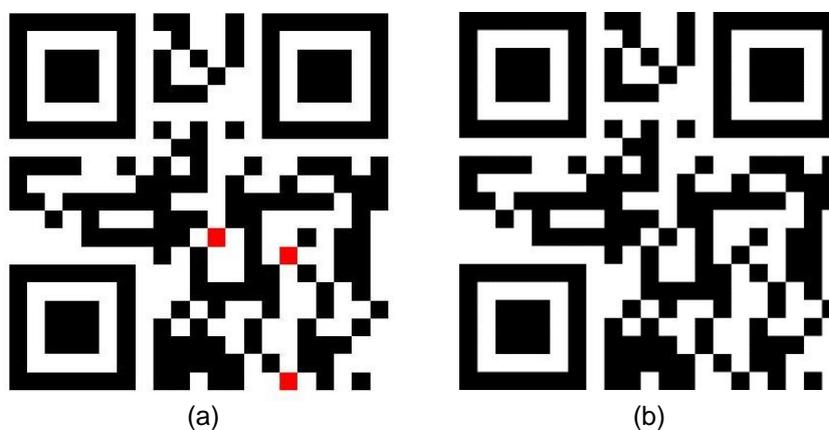


Figura 4.12 – (a) Resultado da desmultiplexagem (a preto e branco) com módulos errados identificados a vermelho do código QR quando excitado com radiação UV a 254 nm; (b) Código QR sobreposto original.

Observa-se que existem três módulos errados (representados a vermelho na Figura 4.12 (a)) associados a um erro na identificação da cor. Assim concluímos que através da excitação do código QR com radiação UV podemos obter o código sobreposto com um erro de 0,68 %.

De notar que no caso da excitação com luz ambiente é obtido o código base e no caso de excitação com radiação UV é obtido o código sobreposto.

5. Multiplexagem de códigos QR como etiqueta inteligente

Com o intuito de aproveitar as capacidades dos materiais luminescentes e o estudo da multiplexagem em cor, testou-se o código QR numa nova aplicação. A ideia é adicionar ao código a possibilidade de medir temperatura, tornando-o numa etiqueta inteligente. Para isso, vamos usar termómetros óticos, nomeadamente, a termometria ótica primária e secundária (Capítulo 2).

Neste trabalho testamos estes dois tipos de termómetros, um primário baseado em nanopartículas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e um secundário baseado num complexo Eu^{3+}/Tb^{3+} .

5.1. Termómetro Primário

A fim de conferir propriedades de sensor de temperatura aos códigos QR, foi depositada uma solução de nanopartículas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (54 mg/mL) pelo método de deposição gota-a-gota (*drop casting*).

O espectro de emissão (Figura 5.1), obtido a 300 K, é idêntico ao observado para as nanopartículas isoladas (Figura 3.8) mostrando que a deposição não alertou as propriedades de emissão.

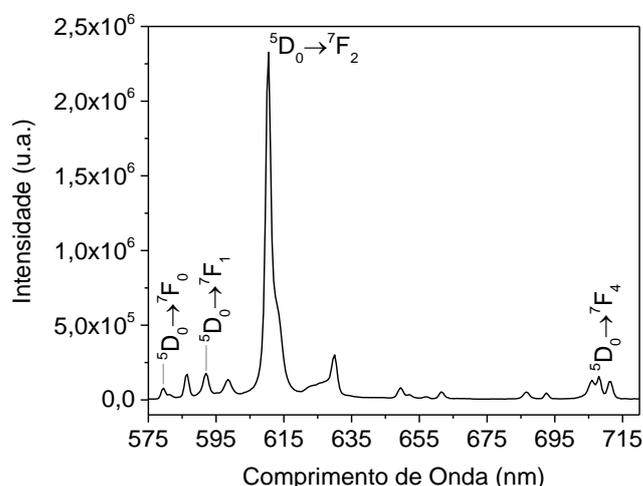


Figura 5.1 – Espectro de emissão do código QR com as nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ depositadas, medido a 300 K, excitado a 254 nm.

Para confirmar a possibilidade de utilização destas nanopartículas como sensor de temperatura, as medidas realizadas nas nanopartículas isoladas foram repetidas.

A Figura 5.2 (a) mostra que a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ aumenta com a temperatura devido ao aumento da população térmica tal como verificado na amostra de nanopartículas esféricas (Figura 3.10). A Figura 5.2 (b) mostra que a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ apresenta uma

diminuição maior comparativamente à Figura 3.9 o que significa que há um despovoamento térmico do estado fundamental 7F_0 maior.

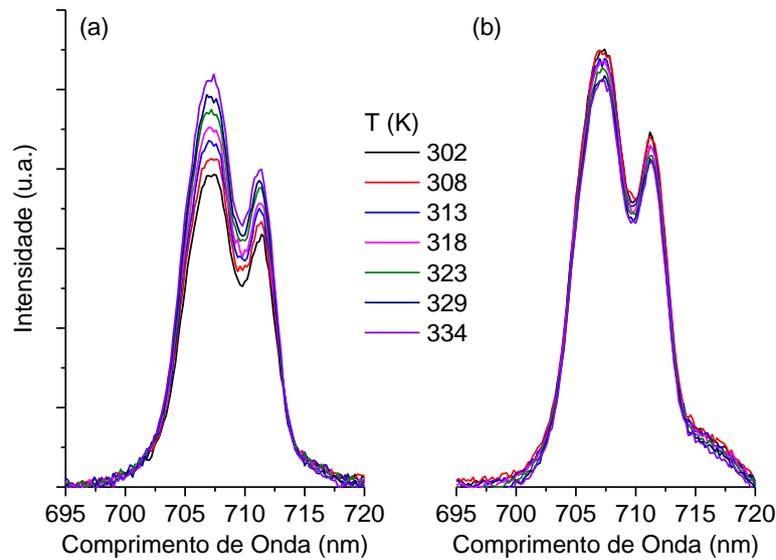


Figura 5.2 - Espectros de emissão do código QR com as nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, excitados a (a) 610,5 nm e (b) 579,5 nm.

A Figura 5.3 mostra os valores termométricos experimentais e calculados utilizando o mesmo método descrito no Capítulo 3 para as nanopartículas esféricas.

Nota-se uma diminuição no valor do parâmetro termométrico, no entanto este código QR, onde nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ foram depositadas, funciona como um termómetro uma vez que se conseguiu realizar o mesmo ajuste obtendo um coeficiente de determinação de $R^2 > 0,972$. Comparando com o parâmetro termométrico obtido para as nanopartículas esféricas, percebemos que o erro associado aumentou e o fator de calibração diminuiu.

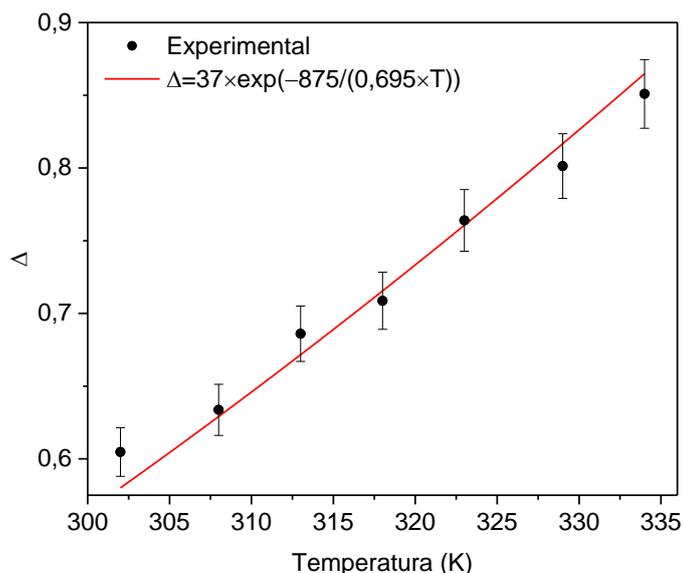


Figura 5.3 - Parâmetro termométrico do código QR com nanopartículas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ depositadas. Os pontos são valores experimentais do parâmetro Δ obtido dos espectros acima representados após ser corrigido pela respetiva intensidade de excitação. A linha a cheio representa o melhor ajuste possível obtido a partir da equação (2.25).

5.2. Termómetro Secundário

Para perceber e testar o funcionamento de um termómetro secundário foi depositada uma solução de d-U(600)-Eu_{0.25}Tb_{0.75}(tfac)₃, em moldes de PMMA, através da técnica de imersão do substrato.

Como vimos no Capítulo 3, a Figura 3.11 mostra a dependência da emissão do híbrido d-U(600)-Eu_{0.25}Tb_{0.75}(tfac)₃ com a temperatura. Independentemente da temperatura, os espectros são formados por um conjunto de riscas estreitas atribuídas a transições intra-4f⁸ do Tb³⁺ (⁵D₄→⁷F_{6,5}) e intra-4f⁶ do Eu³⁺ (⁵D₀→⁷F₀₋₄). Enquanto a intensidade relativa da emissão do Tb³⁺ diminui à medida que a temperatura aumenta, a intensidade relativa das riscas de Eu³⁺ começa a aumentar precisamente na mesma temperatura em que a emissão de Tb³⁺ começa a diminuir. É através desta variação da intensidade relativa entre a emissão do Tb³⁺ e do Eu³⁺ com a temperatura que permitirá a utilização deste complexo como termómetro luminescente (Capítulo 2).

As coordenadas de cor de emissão foram calculadas, usando o modelo CIE descrito no Capítulo 2. Usando a equação (2.4), obtiveram-se as coordenadas (x, y), representadas na Figura 5.4 (a). Analisando, em separado, a região criogénica (11-275 K), o diagrama parcial mostra que a cor de emissão varia desde o quadrante amarelo (aproximadamente 572 nm) até ao quadrante laranja (aproximadamente 585 nm) (Figura 5.4 (b)). Para temperaturas superiores, a cor varia desde o quadrante laranja a 290 K (aproximadamente 594 nm) até ao vermelho nas temperaturas 320-350 K (aproximadamente 610 nm) (Figura 5.4 (b)).

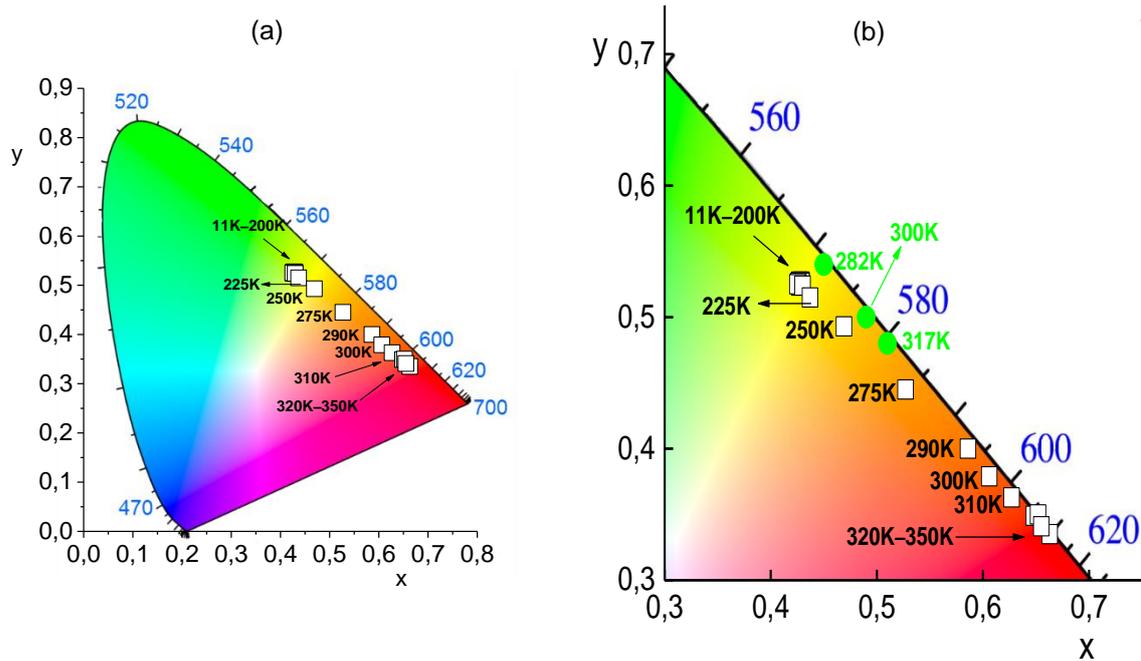


Figura 5.4 – (a) Representação das coordenadas de cor (x, y) obtidas através da equação (2.4). (b) Representação das mesmas coordenadas de cor numa versão ampliada: os símbolos a verde identificam as coordenadas de cor listadas na Tabela 5.1.

O termómetro molecular luminescente aqui estudado combina a capacidade de ajustar a cor da emissão em função da temperatura, abrindo assim um caminho para aplicações em códigos QR, dando-lhes a possibilidade de medir temperatura.

5.3. Códigos QR – sensores de temperatura

Tal como acabámos de ver nas secções 5.1 e 5.2 os revestimentos luminescentes (nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e $d-U(600)-Eu_{0.25}Tb_{0.75}(tfac)_3$) usados para multiplexar os códigos QR podem servir como sensores de temperatura.

Para demonstrarmos o efeito, foram usados dois códigos QR, com a mensagem “MEASURE THE TEMPERATURE”. Um código foi revestido com as nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ pelo método de deposição gota-a-gota (*drop casting*). A Figura 5.5 mostra o código QR revestido com as nanopartículas $Y_2O_3:Eu^{3+}$, à temperatura ambiente (300 K), sob excitação natural (Figura 5.5 (a)) e sob excitação UV (Figura 5.5 (b)).

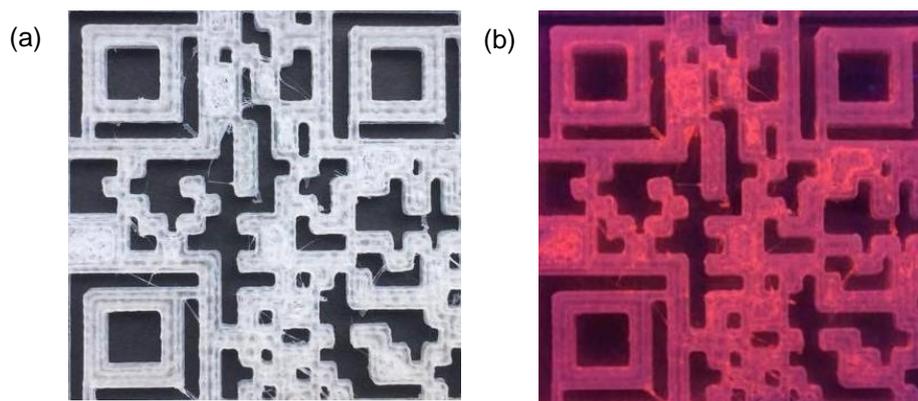


Figura 5.5 - Código QR impresso em PMMA revestido com nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, (a) à luz ambiente; e (b) sob excitação UV a 254 nm.

Outro código foi revestido com $d-U(600)-Eu_{0.25}Tb_{0.75}(tfac)_3$ pelo método de imersão de substrato (*dip coating*). A temperatura foi variada usando um sistema *Peltier* (Figura 5.6), em que o controle da temperatura foi feito usando um termopar.



Figura 5.6 – Fotografia da montagem experimental para testar o código QR como sensor de temperatura.

A Figura 5.7 (a) mostra o código QR revestido com $d-U(600)-Eu_{0.25}Tb_{0.75}(tfac)_3$ à temperatura ambiente, sob excitação de luz natural. O mesmo código QR sob excitação UV e a diferentes temperaturas está representado na Figura 5.7 (b), (c) e (d).

Através das coordenadas de cor RGB calculadas a partir da fotografia tirada ao código QR, foi possível determinarmos as coordenadas de cor (x, y), de acordo com a conversão apresentada na equação (2.5), em que os resultados, consoante a temperatura, estão apresentados na Tabela 5.1. De salientar que a cor azul (coordenada B) está relacionada com a contribuição da excitação da lâmpada UV e por isso nos cálculos, para que esta não tenha influência, é anulada.

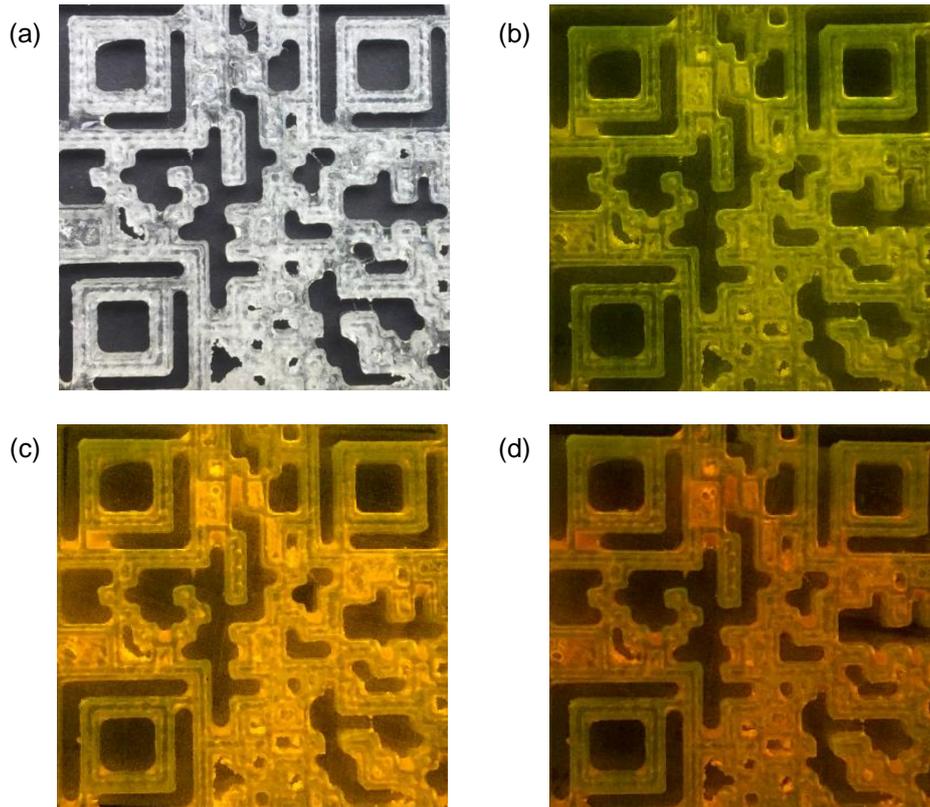


Figura 5.7 – Código QR impresso em PMMA revestido com $d\text{-U}(600)\text{-Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{fac})_3$, (a) sob excitação de luz natural, à temperatura ambiente (300 K) e (b), (c) e (d) sob excitação UV a diferentes temperaturas, respetivamente, 282 K, 300 K e 317 K.

Tabela 5.1 – Resultados das coordenadas de cor RGB e respetivas coordenadas de cor (x, y) consoante a temperatura.

Temperatura (K)	RGB	(x, y)
282	(178,167,0)	(0.45,0.54)
300	(245,163,0)	(0.49,0.50)
317	(207,112,0)	(0.51,0.48)

Verificamos que a deposição do material no código QR de PMMA não ficou uniforme, necessitando, no futuro de ser otimizada. Ainda, assim, observa-se, de forma nítida, uma mudança de cor com o aumento da temperatura. As coordenadas de cor RGB de emissão foram calculadas, e transformadas em coordenadas CIE (x,y), usando a equação 2.5, tal como se lista na Tabela 5.1. Comparando o valor destas coordenadas com aquelas representadas no diagrama da Figura 5.4 (b), observamos um bom acordo. De referir que estes resultados preliminares demonstram que os

códigos QR funcionam como sensores de temperatura. Os passos seguintes envolveriam a otimização da deposição da camada luminescente a fim de diminuir a incerteza no cálculo da coordenada de cor. Atendendo a que essa otimização, por questões de limitação de tempo, não foi realizada, não é possível realizar um mapeamento da imagem e, como tal, a incerteza nas coordenadas de cor (e valor de temperatura) não é quantificada. Ainda, assim, podemos assinalar um bom acordo entre a temperatura de referência (medida com o termopar) e aquela estimada pela análise da cor.

6. Conclusões e trabalho futuro

O grande aumento da utilização dos códigos QR a nível pessoal e industrial, torna relevante o estudo de metodologias que visem o aumento da capacidade de armazenamento de dados de um código QR que, hoje, é considerada limitada, prevenindo uma aplicação alargada. Algumas abordagens têm sido estudadas, em especial a multiplexagem de códigos QR com recurso à multiplexagem em cor, sendo que, neste trabalho, explorámos a multiplexagem em cor, através de códigos luminescentes.

Em particular, propusemos uma abordagem em que a multiplexagem é feita segundo o conceito de sobreposição de 2 códigos QR, sendo um constituído por módulos pretos impressos sobre uma folha de papel e outro impresso em PMMA revestido com um híbrido orgânico-inorgânico dopado com o ião lantanídeo Tb^{3+} , tendo como objetivo duplicar a capacidade de armazenar informação sem alterar as dimensões físicas.

O uso de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos e das suas propriedades já conhecidas, permitiu criar códigos QR com características fundamentais para este estudo, como a boa transparência e a capacidade de converter a radiação incidente em luz (radiação visível) de fácil visualização e monitorização.

Os códigos QR obtidos, foram testados com luz ambiente e com excitação UV. Através de um dispositivo móvel comum, adquiriram-se fotografias que foram analisadas para fazer a desmultiplexagem dos dois códigos multiplexados. A desmultiplexagem do código QR onde foi depositado o tri-ureasil dopado com iões Tb^{3+} apresentou erros de 0 % e 0,68 %, respetivamente, para o código com iluminação ambiente e para o código com iluminação UV (254 nm). Foi possível descodificar as duas mensagens do código, sendo que com iluminação ambiente obteve-se o código base sem módulos errados e com iluminação UV obteve-se o código sobreposto apenas com três módulos errados.

Com base nos resultados obtidos provou-se que é possível aplicar a técnica de multiplexagem em cor e duplicar a capacidade de armazenar informação sem modificar as dimensões físicas ou as características base do código QR, com a utilização de dispositivos móveis já existentes e acessíveis à população.

Com o propósito de dar aos códigos QR uma nova aplicação usufruindo das capacidades dos materiais luminescentes e do estudo de multiplexagem em cor, foram testados dois códigos QR como termómetros luminescentes (termómetro primário e termómetro secundário). O código testado como termómetro primário foi revestido com nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e o código testado como termómetro secundário foi revestido com um híbrido orgânico-inorgânico dopado com um complexo de iões lantanídeos de Eu^{3+}/Tb^{3+} .

Conseguimos mostrar que os dois códigos QR funcionam como termómetros luminescentes, dando-lhes a possibilidade de se tornarem em etiquetas inteligentes. Usando o

termómetro primário, é possível medir num intervalo de temperatura de 300-335 K e com o termómetro secundário, verificou-se através da variação das coordenadas de cor de emissão (x, y), desde o quadrante amarelo (~ 572 nm), a 11 K, até ao quadrante vermelho (~ 610 nm), a 350 K, que é possível discernir a temperatura desde a região criogénica até valores superiores à temperatura ambiente.

Contudo, existem melhorias que podem ser feitas de maneira a facilitar o processo e eliminar possíveis erros. A deposição de materiais híbridos através da utilização de uma impressora de materiais ao invés da utilização de moldes em PMMA revestidos com um material, é uma possível melhoria, visto que a deposição seria mais uniforme e permitia também uma aplicação mais rentável. Um caso específico desta aplicação será na área dos produtos alimentares, onde o controlo da temperatura é bastante importante. Ao conseguir criar um código QR, que seja possível ser impresso numa embalagem de um produto, que mostre uma mensagem diferente consoante a temperatura, será possível ao consumidor ter acesso a essa informação extra e assim fazer uma melhor escolha sobre o produto que vai adquirir. Poderá ser explorada, também, a incorporação dos complexos e nanopartículas nos híbridos, uma vez que na sua forma isolada estes são pós dificultando a sua utilização prática.

Esta dissertação contribui, em meu entender, para demonstrar a multiplexagem em cor e a possibilidade de adicionar propriedades de sensor de temperatura a um código QR.

7. Bibliografia

- [1] N. J. Woodland and B. Silver, "BarCode Patent," 1952.
- [2] "QRCode.com." [Online]. Available: <http://www.qrcode.com/en/>.
- [3] D. Shin, J. Jung, and B. Chang, "The psychology behind QR codes: User experience perspective," *Comput. Human Behav.*, vol. 28, pp. 1417–1426, 2012.
- [4] L. Tarjan, I. Šenk, S. Tegeltija, S. Stankovski, and G. Ostojic, "A readability analysis for QR code application in a traceability system," *Comput. Electron. Agric.*, vol. 109, pp. 1–11, 2014.
- [5] X. Yang, J. Qian, J. Li, Z. Ji, B. Fan, B. Xing, and W. Li, "A real-time agro-food authentication and supervision system on a novel code for improving traceability credibility," *Food Control*, vol. 66, pp. 17–26, 2016.
- [6] J. Fei and R. Liu, "Drug-laden 3D biodegradable label Using QR Code for Anti-Counterfeiting of Drugs," *Mater. Sci. Eng.*, 2016.
- [7] E. Rodríguez, J. Martín-gutiérrez, M. D. Meneses, and E. Armas, "Interactive Tourist Guide : Connecting Web 2.0 , Augmented Reality and QR Codes," *Procedia - Procedia Comput. Sci.*, vol. 25, pp. 338–344, 2013.
- [8] E. A., C. I., N. M., and P. H., "Identity Document Authentication Based on VSS and QR Codes," *Procedia Technol.*, vol. 3, pp. 241–250, 2012.
- [9] A. A. Mostafa, "The effectiveness of Product Codes in Marketing," *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 175, pp. 12–15, 2015.
- [10] J. L. Dixon, W. R. Smythe, L. S. Momsen, D. Jupiter, and H. T. Papaconstantinou, "Quick Response codes for surgical safety : a prospective pilot study," *J. Surg. Res.*, vol. 184, pp. 157–163, 2013.
- [11] ISO, "ISO/IEC 18004:2000 - Information technology - Automatic identification and data capture techniques - Bar code symbology - QR Code," *ISO Stand.*, 2000.
- [12] R. A. S. Ferreira and P. S. André, "Colour multiplexing of quick-response (QR) codes," *Electron. Lett.*, vol. 50, pp. 1828–1830, 2014.
- [13] S. Vongpradhip, "Use multiplexing to increase information in QR code," in *Proceedings of the 8th International Conference on Computer Science and Education, ICCSE 2013*, pp. 361–364, 2013.
- [14] J. Chiang, H. Li, C. Hsia, P. Wu, and C. Hsieh, "High Density QR Code with Multi-View Scheme," in *Proceedings os the 17th International Symposium on Consumer Electronics (ISCE)*, pp. 49–50, 2013.
- [15] M. E. V. Melgar, A. Zaghetto, B. Macchiavello, and A. C. A. Nascimento, "CQR codes: Colored quick-response codes," in *IEEE Second International Conference on Consumer Electronics - Berlin (ICCE-Berlin)*, 2012.
- [16] A. Grillo, A. Lentini, M. Querini, and G. F. Italiano, "High capacity colored two dimensional codes," in *Proceedings of International Multiconference on Computer Science and Information Technology*, vol. 5, pp. 709–716, 2010.
- [17] R. W. G. Hunt and M. R. Pointer, *Measuring Colour*, Fourth. John Wiley & Sons, Ltd., 2011.

- [18] M. D. Fairchild, *Color Appearance Models*, Second. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [19] J. Schanda, *Colorimetry - Understanding the CIE System*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [20] H. S. Fairman, M. H. Brill, and H. Hemmendinger, "How the CIE 1931 Color-Matching Functions Were Derived from Wright – Guild Data," pp. 11–24, 1997.
- [21] C. D. S. Brites, A. Millán, and L. D. Carlos, "Lanthanides in Luminescent Thermometry," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 49, Elsevier B.V., pp. 339–427, 2016.
- [22] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, and D. Carlos, "Thermometry at the nanoscale," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 4799–4829, 2012.
- [23] A. S. Souza, L. A. O. Nunes, I. G. N. Silva, F. A. M. Oliveira, L. L. Luz, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, R. A. S. Ferreira, S. A. Júnior, L. D. Carlos, and O. L. Malta, "Highly-sensitive Eu³⁺ ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration," *Nanoscale*, vol. 8, pp. 5327–5333, 2016.
- [24] S. Balabhadra, M. L. Debasu, C. D. S. Brites, J. Rocha, and L. D. Carlos, "Implementing luminescence thermometry at 1.3 μm using (GdNd)₂O₃ nanoparticles," *J. Lumin.*, vol. 180, pp. 25–30, 2016.
- [25] M. M. Nolasco, P. M. Vaz, P. D. Vaz, R. A. S. Ferreira, P. P. Lima, and L. D. Carlos, "A green-emitting α -substituted β -diketonate Tb³⁺ phosphor for ultraviolet LED-based solid-state lighting," *J. Coord. Chem.*, vol. 67, pp. 4076–4089, 2014.
- [26] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, and J. C. Caris, "Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, pp. 5117–5125, 1964.
- [27] R. Ilmi and K. Iftikhar, "Luminescent nine-coordinate lanthanide complexes derived from fluorinated β -diketone," *J. Coord. Chem.*, vol. 65, pp. 403–419, 2012.
- [28] V. T. Freitas, P. P. Lima, R. A. S. Ferreira, E. Pecoraro, M. Fernandes, V. D. Z. Bermudez, and L. D. Carlos, "Luminescent urea cross-linked tripodal siloxane-based hybrids," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 65, pp. 83–92, 2013.
- [29] S. F. H. Correia, P. P. Lima, E. Pecoraro, S. J. L. Ribeiro, P. S. André, R. A. S. Ferreira, and L. D. Carlos, "Scale up the collection area of luminescent solar concentrators towards metre-length flexible waveguiding photovoltaics," *Prog. Photovoltaics Res. and Appl.*, pp. 7–12, 2016.
- [30] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, and L. D. Carlos, "A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale," *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 4499–4504, 2010.
- [31] "QR code generator." [Online]. Available: <http://generator.onbarcode.com/online-qr-code-barcode-generator.aspx>.
- [32] "QR or Barcode Scanner."
- [33] J. F. C. B. Ramalho, "Multiplexagem espectral de códigos QR baseados em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos luminescentes," *Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Física*, Universidade de Aveiro, 2016.