

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES
INSTRUMENTAÇÃO E FOTÔNICA

9616126

Este exemplar contém a versão final da tese
defendida por *Fernando Chaves Porras*
em *08.04.96* em *08.04.96*
Julgadora em *Jacobus W. Swart*
orientador

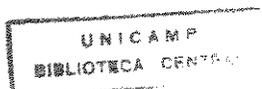
**SISTEMA DE MEDIDA BASEADO EM ISFETs (Ion Sensitive Field Effect Transistor) PARA
DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

FERNANDO CHAVEZ PORRAS
Bacharel em Engenharia Elétrica - Universidad del Valle - 1985

Orientadores: Prof. Dr. Jacobus W. Swart
Prof. Dr. Edgar Charry Rodriguez

**Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Elétrica da UNICAMP como parte
dos requisitos exigidos para obtenção do título
de "MESTRE EM ENGENHARIA
ELÉTRICA".**

Campinas, Fevereiro de 1996



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C398s Chavez Porras, Fernando
Sistema de medida baseado em ISFETs (ion sensitive field effect transistor) para determinação de ácidos e bases em soluções aquosas / Fernando Chavez Porras.-- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientadores: Jacobus W. Swart; Edgar Charry Rodriguez.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica.

1. Coulometria. 2. Microeletronica. 3. Sistemas eletrônicos analógicos. 4. Circuitos integrados. 5. Eletroanálise. I. Swart, Jacobus W. II. Rodriguez, Edgar Charry. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart, pela orientação e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edgar Charry Rodriguez pela orientação, apoio, amizade e estímulo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Piet Bergveld pela orientação e por ter permitido fazer o estágio com seu grupo na Universidade de Twente na Holanda.

Ao colega Bart Van der Schoot pela orientação e pela sua amizade no desenvolvimento deste trabalho na Universidade de Twente.

Ao colega Wouter Olthuis pelas valiosas discussões e pela sua amizade no desenvolvimento deste trabalho na Universidade de Twente.

À Srta. Leda Magalhães Brito pelo seu entusiasmo na correção do texto.

À todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho e involuntariamente foram omitidos.

A mis padres

Alfonso e Evelia

A mi hermana

Evelia

A mi sobrina

Diana Carolina

A minha querida esposa

Liliana Valentina

e

A minha adorada filha

Stefanni Liliane

RESUMO

Neste trabalho é primeiro apresentada uma nova classificação dos sensores eletroquímicos, objetivando fazer um paralelo entre os sensores eletroquímicos convencionais e a crescente geração de sensores eletroquímicos microeletrônicos, ou aqueles fabricados com técnicas de fabricação de circuitos integrados. Em seguida, são apresentados alguns resultados práticos relacionados com o desenvolvimento de um sensor coulométrico baseado em ISFETs. Assim, é proposto um esquema de medida conformado por: dois sensores coulométricos conectados em forma diferencial, e por um circuito eletrônico simples que realiza o cálculo do tempo de titulação a partir da segunda derivada da sua respectiva curva de titulação. O desenvolvimento do sistema inclui:

a) o projeto e fabricação dos sensores coulométricos,

b) o projeto e implementação com circuitos discretos de :

- um circuito eletrônico para o processamento do sinal de saída dos ISFETs e**
- uma fonte de corrente simples e sua lógica de controle necessária para gerar pulsos de corrente entre 0-15 μ A.**

O sistema proposto é testado realizando titulações coulométricas de ácido acético, e serve para determinar concentrações de até 0.007 moles/litro usando pulsos de corrente entre 0-15 μ A.

Tambem é apresentado um modelo simples que nos permite comprovar os resultados das medidas. Após é feita uma discussão relacionada com o mecanismo de operação do dispositivo.

Finalmente é apresentado o processo de fabricação dos sensores coulométricos, o qual é baseado em um processo de fabricação de ISFETs padrão.

ABSTRACTS

Firstly, in this work, is showed a new classification of the electrochemical sensors intending to make a paralell between conventional electrochemical sensors and the new generation of electrochemical microelectronic sensors, or that, fabricated with integrated circuits technology. Next, it is showed some practical results related with developing a based on ISFET coulometric sensor. Therefore, it is proposed a measurement set-up conformed by: two coulometric sensors connected in a diferencial way, and an electronic circuit able to compute the titration time from its second derivative of the respective titulation curve. This work involves:

a) the design and fabrication of the coulometric sensors,

b) the design and implementation with discret circuits of:

- an electronic circuit for processing the ISFETs output signal and a simple current source and its necessary control logic able to supply current pulses of 0-15 μA .

The proposed system is tested doing coulometric titrationof acetic acid, and is able to determine concentrations until 0.007 moles/liter using coulometric pulses of 0-15 μA . It is also shown a simple model, which corroborate the measurements, and then is given a discussion related with the mechanism of operation of this device.

Finally, it is also shown the fabrication process of the coulometric sensors, which is based on a standard ISFET fabrication process.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	2
1.1 OBJETIVOS GERAIS DA DISSERTAÇÃO	4
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DA DISSERTAÇÃO	4
1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
2 CLASSIFICAÇÃO DOS SENSORES ELETROQUÍMICOS	7
2.1 SENSORES POTENCIOMÉTRICOS CONVENCIONAIS	10
2.1.1 Sensores de íons	10
2.1.2 Sensores de gases	12
2.1.3 Biosensores	16
2.2 SENSORES AMPEROMÉTRICOS CONVENCIONAIS	20
2.2.1 Sensores de gases	22
2.2.2 Biosensores	24
2.3 SENSORES CONDUTIMÉTRICOS CONVENCIONAIS	27
2.3.1 Sensores de gases	28
2.3.2 Sensores baseados em variações da constante dielétrica	28
2.4 SENSORES POTENCIOMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS	30
2.5 SENSORES AMPEROMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS	36

2.6	SENSORES CONDUTIMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS	41
2.7	SENSORES COULOMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS	43
2.8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
3	SISTEMA DE MEDIÇÃO BASEADO EM SENSORES COULOMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS PARA DETERMINAR ÁCIDOS E BASES EM SOLUÇÕES AQUOSAS	50
3.1	INTRODUÇÃO	50
3.2	TITULAÇÕES VOLUMÉTRICAS	53
3.2.1	Descrição do cálculo teórico de uma curva de titulação (caso das reações ácido-básicas)	54
3.2.2	Resultados experimentais da titulação volumétrica de 2.0 ml de HAc 0.2N dissolvidos em 50 ml de KNO₃ 0.1N, usando incrementos de 0.25ml de NaOH 0.1N no início da titulação e de 0.05 ml perto do ponto de equivalência	61
3.3	TITULAÇÕES COULOMÉTRICAS	64
3.4	DESCRIÇÃO GLOBAL DO SISTEMA DE MEDIÇÃO PROPOSTO	66
3.5	CONSIDERAÇÕES AO PROJETO DO SENSOR COULOMÉTRICO MICROELETRÔNICO	70
3.5.1	Mecanismo de operação associado ao sensor coulométrico microeletrônico	70
3.5.2	Aspectos importantes para o projeto do sensor coulométrico microeletrônico	74

3.5.3	Circuito eletrônico para o processamento do sinal analógico (curva de titulação)	76
3.5.3.1	Descrição dos seguidores de tensão de fonte e dreno	76
3.5.3.2	Etapa diferencial	77
3.5.3.3	Obtenção da primeira e segunda derivadas da curva de titulação	78
3.5.3.4	Obtenção do tempo de titulação em forma digital	79
3.5.3.5	Circuito digital para mostrar em "display" o tempo de titulação	83
3.5.4	Fonte de corrente	85
3.5.5	Circuito de controle	86
3.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
4.	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	94
4.1	RESULTADOS	95
4.1.1	Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $5\mu\text{A}$	95
4.1.2	Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $10\mu\text{A}$ (dispositivo #1)	98
4.1.3	Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $10\mu\text{A}$ (dispositivo #2)	101
4.1.4	Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $15\mu\text{A}$	104
4.2	OBSERVAÇÕES	106

4.3 DISCUSSÃO	109
4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
5 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR COULOMÉTRICO MICROELETRÔNICO BASEADO NUM PROCESSO PADRÃO DE FABRICAÇÃO DE ISFETs.	115
5.1 INTRODUÇÃO	115
5.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR COULOMÉTRICO MICROELETRÔNICO	116
5.2.1 Confeção das máscaras	116
5.2.2 Procedimento padronizado de limpeza	117
5.2.3 CVD a baixa temperatura - Processo SILOX	118
5.2.4 Delimitação da área ativa (MASK1)	119
5.2.5 Delimitação da área de porta do ISFET (MASK2)	122
5.2.6 Difusão e oxidação	123
5.2.7 Implantação iônica	123
5.2.8 Deposição da camada de tântalo (Ta), oxidação e delimitação da porta de óxido de tântalo Ta₂O₅ do ISFET (MASK3)	124
5.2.9 Deposição das camadas de titânio (Ti) e prata (Ag) e delimitação do eletrodo atuador (MASK4)	127
5.2.10 Deposição da camada de ouro (Au) e delimitação do eletrodo atuador (MASK4)	128
5.2.11 Delimitação das janelas de contato (MASK5)	129
5.2.12 Deposição da camada de alumínio (Al) e delimitação dos contatos do ISFET (MASK6)	130
5.2.13 Deposição da camada de “polyimide” e delimitação da área do eletrodo de ouro (Au), em contato com a solução (MASK7)	131

5.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	136

LISTA DE SIMBOLOS

- A/D** Refere-se a analógico/digital.
- CHEMFET:** “Chemically Field Effect Transistor” ou Transistor de efeito de campo sensível quimicamente.
- “Chip”** Pastilha de semiconductor que contem microestruturas (eletrônicas e mecânicas).
- CMOS:** “Complementary Metal Oxide Semiconductor”, refere-se a dispositivos MOS complementários (PMOS e NMOS).
- CVD:** “Chemical Vapor Deposition”.
- CWE:** “Coated Wire Electrode”, refere-se a um fio condutor encoberto por uma membrana.
- ENFET:** “Enzyme Field Effect Transistor” refere-se a um Transistor de efeito de campo que contem uma enzima imobilizada no eletrodo de porta.
- GaO:** “Galactose Oxidase”
- GASFET:** “Gas Field Effect Transistor” refere-se a um Transistor de efeito de campo sensível a gás.
- GOD:** “Glicose Oxidase”
- IMUNOFET**
- ou IMFET:** “Immunological Field Effect Transistor” refere-se a um Transistor de efeito de campo com anticorpos imobilizados no eletrodo de porta.
- I_{DS} :** Corrente entre os eletrodos dreno e fonte de um ISFET.
- ISE:** “Ion Sensitive Electrode” ou eletrodo seletivo a íons.
- ISFET:** “Ion Sensitive Field Effect Transistor” ou Transistor de efeito de campo sensível a íons.
- MEMFET:** “Membrane Field Effect Transistor” ou Transistor de efeito de campo que contem uma membrana permeável a íons.
- MOSFET:** “Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor” ou Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor.
- pCO₂** Pressão parcial de óxido de carbono.

- REFET:** “Reference Field Effect Transistor” ou Transistor de efeito de campo de referência.
- SURFET:** “Surface Field Effect Transistor” refere-se a um Transistor de efeito de campo que contem uma membrana não permeável a íons.
- V_{DS} :** Tensão aplicada entre os eletrodos fonte e dreno de um ISFET.
- V_{GS} :** Tensão aplicada entre os eletrodos porta e fonte de um ISFET.
- X_s :** Distância entre o eletrodo gerador e a porta do ISFET.
- $\lambda(t)$:** Plano de reação, no qual os perfis de concentração de HAc e OH^- se encontram.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVOS GERAIS DA DISSERTAÇÃO

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DA DISSERTAÇÃO

1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 INTRODUÇÃO

De modo geral, um sensor pode ser definido como um dispositivo que responde a um estímulo físico ou químico e transmite um sinal resultante. Portanto, cada sensor deverá conter ao menos dois componentes essenciais: um componente transdutor e um componente detetor seletivo. No domínio dos sinais químicos, o componente transdutor consiste de um elemento físico, o qual pode ser baseado em diferentes modos de transdução: de massa, óptico, térmico e eletroquímico [1]; e o componente detetor seletivo consiste de uma camada seletiva à espécie que se deseja determinar, como, por exemplo, uma membrana, um elemento biológico ou um polímero condutor [2].

O modo de transdução de massa é baseado na medida da variação de massa produzida por uma reação química superficial, sendo esta mudança de massa obtida através de mudanças de frequência de ressonância de um cristal piezo-elétrico. Existem dois tipos de sensores químicos de massa: aqueles baseados em osciladores de corpo piezo-elétricos e aqueles baseados em dispositivos de sinal acústico superficial (SAW), sendo seu principal domínio de aplicabilidade o sensoriamento de gases. O modo de transdução óptico é um campo relativamente novo dos sensores químicos, baseado no uso de fibras ópticas ou outros dispositivos guias de onda ópticos. Basicamente, a luz é enviada a uma camada sensível na ponta da fibra e propriedades como absorção, luminiscência e fluorescência podem ser aproveitadas para a determinação de espécies químicas, via uma segunda fibra óptica ou pela mesma fibra opticamente bifurcada. O modo de transdução térmico é baseado na medida do fluxo de calor gerado por uma reação química e é principalmente aplicado a sensores de enzimas, os quais medem o calor gerado por uma reação catalítica de uma enzima com seu correspondente substrato. E finalmente, o modo de transdução eletroquímico é baseado na interação entre a química e a eletricidade. Este campo de ação constitui o domínio dos sensores eletroquímicos, dos quais um caso particular será o objetivo nesta dissertação; trata-se

de um sensor eletroquímico microeletrônico (sensor coulométrico) construído com técnicas fotolitográficas de fabricação de CIs.

O uso de tecnologias de circuitos integrados para a fabricação de sensores em geral é uma alternativa bastante promissória. Hoje, os sensores químicos microeletrônicos tem alcançado uma certa etapa de maturidade devido principalmente a que esta recente visão constitui a convergência de, além do anterior, de outros campos do conhecimento igualmente com alto grau de desenvolvimento, estabelecendo assim, novas e multidisciplinares tendências para a solução ou modernização na implementação de problemas específicos. O trabalho experimental aqui abordado, corresponde a uma solução rápida e precisa da monitorização da concentração do ácido acético durante o processo de fabricação de molho de tomate, integrando em um simples "chip" a tecnologia do ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) e uma técnica de Química Analítica chamada coulometria.

Este trabalho inicia-se, portanto, com uma classificação ampla dos sensores eletroquímicos (capítulo 2) baseada em revisões e seminários apresentados nos últimos 5 anos [1,3-6], a qual tem como objetivo dar uma visão global desse universo, assim como ressaltar a importância da microeletrônica na fabricação destes novos tipos de sensores. As classificações serão apresentadas através de exemplos e tabelas com algumas características fundamentais; entretanto, as definições apresentadas não serão detalhadas. No terceiro capítulo é apresentado o projeto e fabricação do sensor coulométrico microeletrônico e a construção do circuito eletrônico para o registro do tempo de uma titulação coulométrica. No capítulo quatro serão apresentados os resultados obtidos com o sistema de medida, assim como observações e discussões relativas ao mecanismo de operação do sensor coulométrico microeletrônico e do próprio circuito eletrônico desenvolvido. No quinto capítulo é apresentado, com maior detalhe, o processo padrão de fabricação de ISFETs, modificado para a construção do

sensor coulométrico microeletrônico. Finalmente, no sexto capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho, assim como perspectivas futuras nesta linha de pesquisa.

1.1 OBJETIVOS GERAIS DA DISSERTAÇÃO

- Dar continuidade a um conjunto de trabalhos desenvolvidos sobre sensores eletroquímicos e particularmente com ISFETs (Ion Sensitive Field Effect Transistor), sensores de oxigênio, e pCO₂ ou pressão parcial de dióxido de carbono (quatro teses de graduação) [7-10].
- Consolidar os conhecimentos tanto teóricos como experimentais do dispositivo ISFET e promover o uso da microeletrônica na fabricação deste tipo de microeletrodos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DA DISSERTAÇÃO

- Desenvolver um sensor coulométrico microeletrônico baseado em ISFETs e sua eletrônica associada para a determinação de ácidos e bases em soluções. O sistema de medição proposto inclui:
 - a) o projeto e fabricação do sensor coulométrico microeletrônico,
 - b) o desenvolvimento do circuito eletrônico de medida para registro do tempo de uma titulação coulométrica.
- Estudar e analisar os fenômenos eletroquímicos envolvidos no mecanismo de operação do sensor coulométrico microeletrônico.
- Caracterizar o sensor coulométrico microeletrônico e realizar titulações coulométricas com o sistema de medida proposto.

O sistema de medida total será usado inicialmente para a determinação rápida e precisa da concentração de ácido acético dentro do processo de preparação de molho de tomate. O trabalho foi patrocinado por uma indústria de "catchup" holandesa.

1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Janata J., Bezegh, A., "Chemical Sensors", American Chemical Society, Vol. 60, No.12. Junio de 1988, pp. 62R-74R.
- [2] Janata J., "Chemical selectivity of field effect transistors", Sensors and actuators, Vol. 12, No 2., p. 121-128.
- [3] Janata J., "Chemical Sensors", American Chemical Society, Vol. 62, No.12. Junio de 1990, pp. 33R-44R.
- [4] Euroensors I: Third conference on sensors and their applications; Cavendish Laboratory , Cambridge; 22-24 september 1987.
- [5] Euroensors II: Fourth symposium on sensors & actuators; International Congress & Study Centre, University of Twente, Enschede, The Netherlands; 2-4 November 1988
- [6] Janata J., "Chemical Sensors", American Chemical Society, Vol. 64, No.12. Junio de 1992, pp. 198R-217R.
- [7] F. Chavez., "Introducción al estudio del ISFET", Tesis de grado 1985, Universidad del Valle.
- [8] E. Aedo, "Introducción al estudio del modelo y fabricación del ISFET" ,tesis de grado de Ingenieria Eléctrica 1987, Universidade del Valle.
- [9] F. Viveros, "Introducción al estudio del sensor de oxígeno", tesis de grado de Ingenieria Eléctrica 1989, Universidad del Valle.
- [10] J. Perlaza, "Diseño de un chip de prueba para la caracterización de un ISFET construido con un proceso CMOS isla N", tesis de grado de Ingenieria Eléctrica 1990, Universidad del Valle.

CAPÍTULO 2

2 CLASSIFICAÇÃO DOS SENSORES ELETROQUÍMICOS

2.1 SENSORES POTENCIOMÉTRICOS CONVENCIONAIS

2.1.1 Sensores de íons

2.1.2 Sensores de gases

2.1.3 Biosensores

2.2 SENSORES AMPEROMÉTRICOS CONVENCIONAIS

2.2.1 Sensores de gases

2.2.2 Biosensores

2.3 SENSORES CONDUTIMÉTRICOS CONVENCIONAIS

2.3.1 Sensores de gases

2.3.2 Sensores baseados em variações da constante dielétrica

2.4 SENSORES POTENCIOMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS

2.5 SENSORES AMPEROMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS

2.6 SENSORES CONDUTIMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS

2.7 SENSORES COULOMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS

2.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

2 CLASSIFICAÇÃO DOS SENSORES ELETROQUÍMICOS

Sendo o campo dos sensores eletroquímicos o contexto em que vai se desenvolver esta tese, pretende-se neste capítulo abordar de maneira introdutória os diferentes tipos de sensores aqui classificados. Embora os sensores eletroquímicos datem de muito tempo atrás, a classificação aqui apresentada é bastante recente em termos de técnicas modernas utilizadas na fabricação destes dispositivos, as quais estabelecem outra visão sob o ponto de vista de novas estruturas, aplicações, custos, tamanho, flexibilidade e velocidade de resposta. Trata-se, assim, de estabelecer um paralelo entre os chamados sensores eletroquímicos convencionais e a nova geração de sensores eletroquímicos microeletrônicos, ressaltando-se as vantagens e possibilidades destes últimos. O estado da arte desta área multidisciplinar envolve, entre outras linhas de pesquisa: o desenvolvimento de novos materiais, o uso de elementos biológicos compatíveis com a fabricação em grande escala, a alta integração de funções eletrônicas dentro do mesmo "chip" (sensor), o uso de processos padronizados de fabricação - por exemplo, CMOS - seguido de processos compatíveis - por exemplo microusinagem - para a realização de microsistemas sensoriais microeletrônicos (pós-processamento).

Os sensores eletroquímicos são geralmente classificados segundo o parâmetro elétrico relacionado com a conversão do sinal químico, isto é, potencial elétrico, corrente elétrica ou variação de condutância elétrica; assim, os sensores eletroquímicos poderão ser: potenciométricos, amperométricos ou condutimétricos, respectivamente.

Os sensores potenciométricos são dispositivos baseados na medida do potencial elétrico resultante da acumulação seletiva de carga na superfície do sensor. Este potencial é proporcional ao logaritmo da atividade da espécie que se deseja determinar (equação de Nernst) e é medido com relação a um eletrodo de referência inerte, também em contato com o ambiente (líquido, sólido ou gasoso). A seletividade a um

ion específico é geralmente obtida através de diferentes membranas, enquanto que a transdução do sinal é obtida através da medida do potencial gerado na célula eletroquímica.

Já os sensores amperométricos são dispositivos baseados na medida da corrente elétrica produzida pela aplicação de um potencial constante entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência dentro de um ambiente que contém a espécie química (espécie eletroativa) que se quer determinar. A corrente é causada pela transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroativa. Uma espécie eletroativa se caracteriza pela sua habilidade de aceitar (reduzir-se) ou doar (oxidar-se) elétrons. Esta característica é observada no chamado potencial padrão ("standard potential" ou "half-wave potential") [1]. Assim, a seletividade neste tipo de dispositivo é obtida tanto pelo potencial aplicado entre os dois eletrodos, quanto pelo uso de membranas apropriadas para controlar o transporte de massa (espécie eletroativa) entre o eletrodo e a solução.

Por fim, os sensores condutimétricos são dispositivos baseados na medida das variações da condutividade que são induzidas quimicamente num material. A condutividade do material é relacionada com o fluxo de carga em resposta a um campo elétrico. Na maioria das vezes, este tipo de medida é realizada em amostras não condutoras, como, por exemplo, gases. A sensibilidade do material utilizado é determinada principalmente pela penetração da amostra no material, e pela habilidade do gás para entrar em equilíbrio com a camada seletiva [2].

Por outro lado, atualmente é possível realizar uma segunda classificação considerando as técnicas de fabricação utilizadas. Isto estabelece duas gerações de sensores eletroquímicos: os sensores eletroquímicos convencionais e os sensores eletroquímicos microeletrônicos .

Os sensores eletroquímicos convencionais podem ser potenciométricos, amperométricos ou condutimétricos. Os exemplos mais conhecidos ao longo do tempo são: o eletrodo de vidro (potenciométrico), o eletrodo gotejante de mercúrio (amperométrico) e os sensor de gases de estado sólido (condutimétrico).

Os sensores eletroquímicos microeletrônicos são aqueles fabricados com técnicas convencionais e não convencionais de circuitos integrados. Eles também podem ser potenciométricos, amperométricos ou condutimétricos e possuem características intrínsecas tais como: tamanho muito pequeno, robustez, velocidade de resposta alta, tendência ao multisensoriamento, fabricação em massa e baixo custo. Além disso sua possibilidade de integração monolítica levou rapidamente ao conceito de sensor inteligente, o qual se define pela construção, no mesmo "chip", do sensor propriamente dito e algum circuito eletrônico associado; esta propriedade se constitui em um fator fundamental a diferenciar este tipo de sensor dos demais sensores convencionais. O conceito de sensor inteligente tem sido ampliado de maneira crescente ao longo dos anos, sendo sua utilização inicial uma referência a um sensor integrado com algum circuito eletrônico de condicionamento do sinal no mesmo "chip" [3]; atualmente, contudo, alguns autores empregam este termo para definir um sistema integrado de grande complexidade que inclui, além do sensor, circuitos de amplificação, conversão A/D, memória, processamento e capacidade de interfaceamento com redes de computadores, etc [4].

Finalmente, pode-se dizer com certeza que todos os sensores microeletrônicos têm sua correspondente versão convencional, como poderá ser visto no decorrer deste capítulo. A classificação global anterior é resumida no quadro sinótico da figura 2.1.

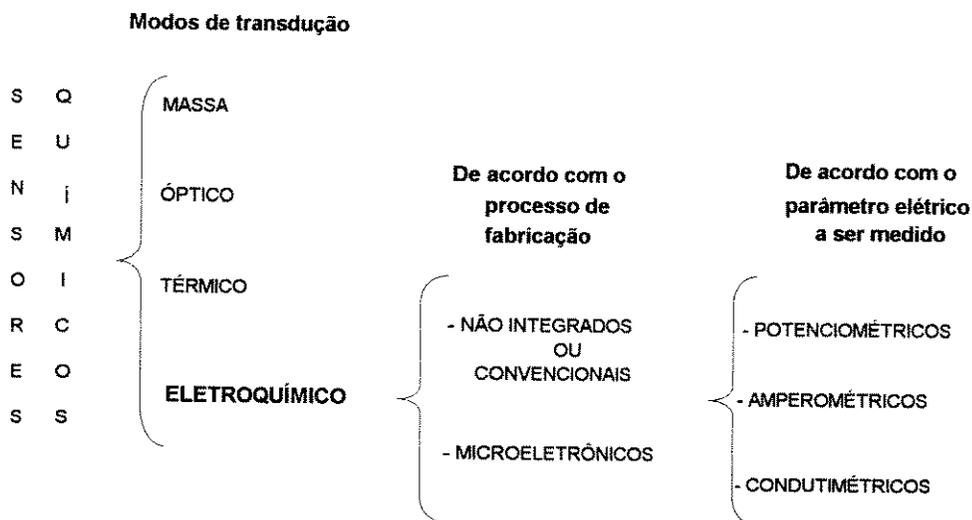


Figura 2.1. Modos de transdução dos sensores químicos e classificação dos sensores eletroquímicos

2.1 SENSORES POTENCIOMÉTRICOS CONVENCIONAIS

Estes sensores podem subdividir-se, de maneira geral, em sensores de íons, sensores de gases e biosensores.

2.1.1 Sensores de íons

Neste grupo encontram-se dois tipos de sensores de íons: os ISEs (Ion Selective Electrodes) e os CWEs (Coated Wire Electrodes) [5], os quais se diferenciam basicamente na simetria da membrana seletiva, ou seja, aqueles que apresentam interfaces amostra/membrana/solução de referência e amostra/membrana/eletrodo, respectivamente.

Os ISEs são células potenciométricas que se compõem de uma membrana seletiva simetricamente localizada entre duas soluções: a solução que contém a espécie que se deseja determinar (amostra), e uma solução de referência (ver figura 2.2a). Esta característica assegura uma interface termodinamicamente bem definida [6]. As duas soluções possuem contatos elétricos através de dois eletrodos de referência, como

Ag/AgCl. O exemplo mais típico deste grupo de sensores é o eletrodo de vidro para determinação de pH (ver figura 2.2b). Por outro lado, os CWEs também são células potenciométricas, nas quais a membrana encontra-se localizada entre a solução que contém a espécie que se deseja determinar (amostra) e um eletrodo sólido - usualmente um condutor metálico. Em geral, os CWEs consistem simplesmente de um condutor coberto com uma membrana seletiva polimérica, a qual pode ser também colada ou pressionada, formando assim um sensor compacto e barato (ver figura 2.3a). Neste caso não há um mecanismo determinante que seja responsável pelo equilíbrio termodinâmico (ver figura 2.3 b).

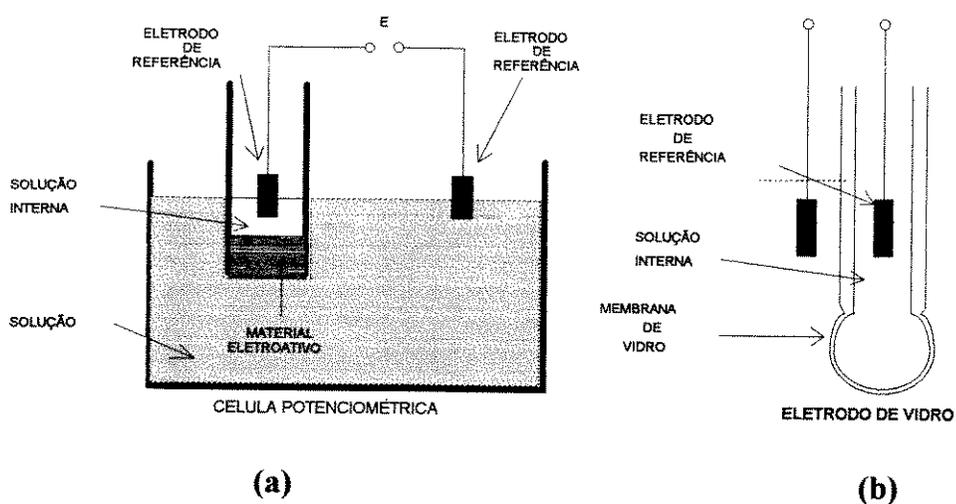


Figura 2.2. a) Diagrama esquemático de um ISE (célula potenciométrica) b) Diagrama esquemática de um eletrodo de vidro [15].

As diferentes espécies determinadas por sensores potenciométricos dependem das membranas usadas na seletividade do sensor. Numa extensa revisão, Buck et al. [5] distinguem vários grupos de ISEs de acordo com a natureza dos "sítios de enlace" utilizados na seletividade. Os "sítios de enlace" se referem a localizações dentro da membrana que permitem aderir, liberar ou trocar cargas seletivamente com um íon específico. Assim, as membranas podem ser divididas entre aquelas que contêm "sítios iônicos fixos", aquelas que contêm íons de "troca" móveis e aquelas que contêm complexos com portadores neutros ("ionophores").

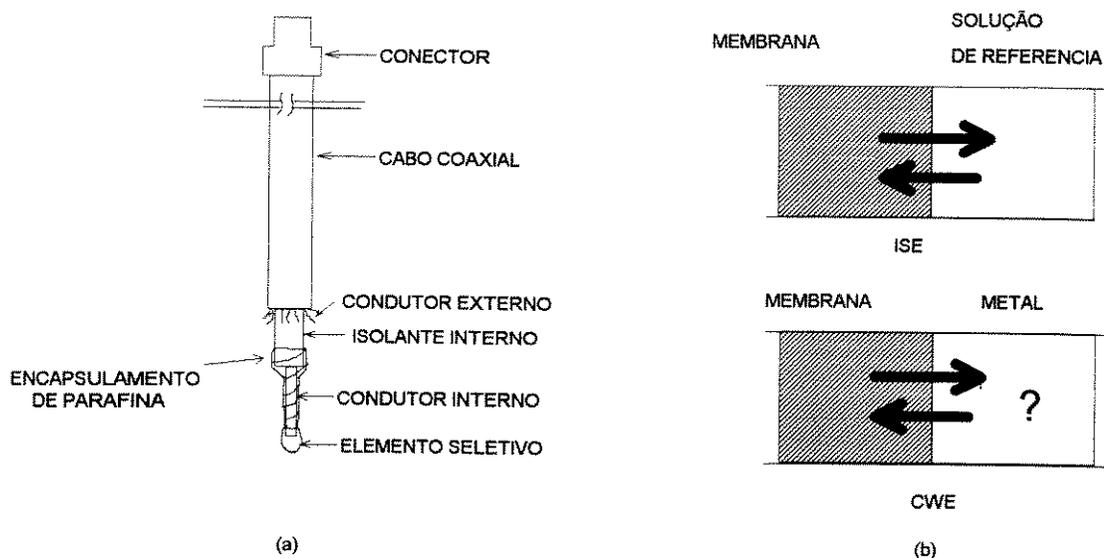
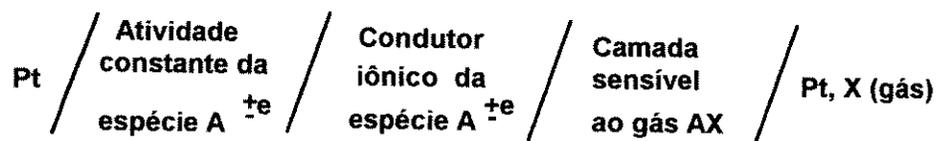


Figura 2.3 a) Diagrama esquemático de um CWE b) Processos de determinação de potencial nas interfaces membrana-solução de referência e membrana-condutor dos ISEs e CWEs respectivamente [2].

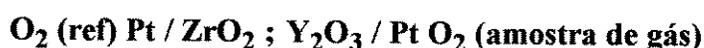
2.1.2 Sensores de gases

Neste grupo estão classificados sensores de gases que operam em altas temperaturas e sensores de gases tipo "Severinghaus", inicialmente propostos para a medida de $p\text{CO}_2$ (pressão parcial de CO_2). O primeiro trata-se de uma célula potenciométrica composta de um eletrodo de referência, um eletrólito de estado sólido e um eletrodo de trabalho, e serve para detectar a pressão parcial de gases. Um sensor deste tipo pode ser representado como uma célula eletroquímica descrita de maneira geral assim [7]:



Neste tipo de sensor a amostra de gás permeia-se seletivamente dentro de uma estrutura de estado sólido, dentro da qual se dissocia, produzindo um gradiente de

concentração iônica que, por sua vez, estabelece uma diferença de potencial reversível na interface eletrólito sólido/eletrodo de trabalho. Um exemplo típico deste grupo de sensores é o sensor de oxigênio de estado sólido baseado em zircônio estabilizado com ítrio, o qual é mostrado na figura 2.4 e cuja representação eletroquímica é:



O lado esquerdo da expressão eletroquímica corresponde ao eletrodo de referência, entretanto, o lado direito corresponde ao eletrodo indicador. A temperatura de operação do sensor deve estar entre 100°C-400°C [2]. A tabela 2.1 resume alguns exemplos deste tipo de sensor.

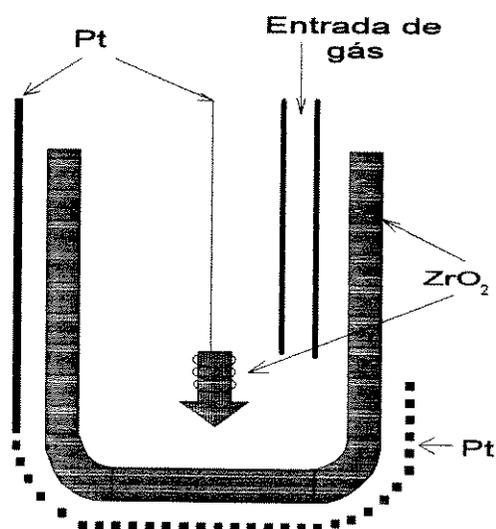


Figura 2.4. Diagrama do sensor de oxigênio potenciométrico de alta temperatura baseado em zirconia estabilizada com ítrio [2]

Outro grupo clássico de sensores de gases corresponde àqueles baseados no princípio de "Severinghaus", os quais foram inicialmente desenvolvidos para a detecção de pCO_2 dissolvido no sangue [7,8]. Este tipo de eletrodo consiste de um ISE em contato com uma camada muito fina de solução, a qual está restrita à superfície do ISE usando uma segunda membrana externa, como é mostrado esquematicamente para o eletrodo de CO_2 na figura 2.5.

Tabela 2.1 Sensores de gás potenciométricos [2]

Gás	Célula eletroquímica	Faixa de temperatura(°C)	Faixa de pressão
O ₂	Ref:ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ \ET		O ₂ -gás inerte 1-1E-7 atm
H ₂ -H ₂ O	Ref:Air, Ni-NiO,Pd-PdO,Co-CoO	500-800	CO-CO ₂ ,H ₂ -H ₂ O; 1E-8
CO-CO ₂	ET:Pt,Ag		1E-27 atm
Cl ₂	Ag\SrCl ₂ -KCl-AgCl\ET,Pt,Cl ₂ Ref:Ag\Ag ⁺ \ET:grafita,RuO	100-450	1e-6-1 atm
CO ₂	Ag/K ₂ CO ₃ -Ag ₂ SO ₄ \Pt,CO ₂ Ref:Ag\Ag ⁺	250-350	> 1E-6 atm
NO ₂	Ag\Ba(NO ₃) ₂ -AgCl\Pt,NO ₂ Ref:Ag\Ag ⁺	500	> 1E-6 atm
I ₂	Ag\KAgl ₅ \Pt,I ₂	40	> 1E-7 atm

ET corresponde ao eletrodo de trabalho ou também chamado eletrodo indicador.

A espessura da membrana é de aproximadamente 0.01-0.1mm, sendo ela permeável ao gás que se deseja determinar de tal forma que permite a permeação rápida através dela. Assim, o gás que passa através da membrana se dissolve na solução modificando suas condições iniciais. Esta mudança é detectada pelo ISE e é relacionada com a pressão parcial do gás na amostra. A tabela 2.2 apresenta alguns exemplos deste tipo de sensor.

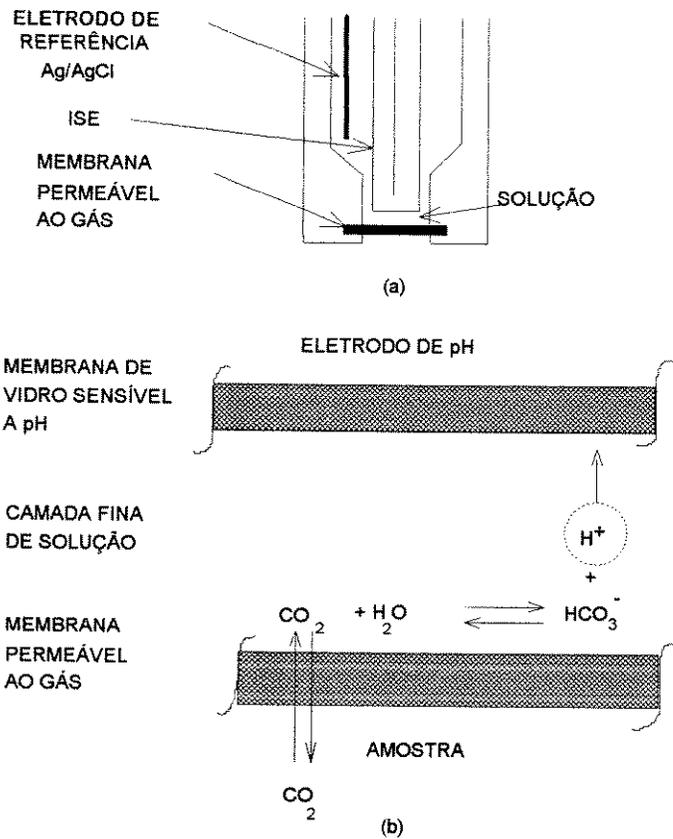


Figura 2.5. Representações esquemática do a) eletrodo tipo "Severinghaus" para determinação do pCO₂ b) interface ISE/membrana/solução [8].

Tabela 2.2 Eletrodos de gás tipo Severinghaus [2]

Espécie a ser detectada	Sensor	Eletrólito interno	Limite inferior (M)
CO ₂	H ⁺	0.01 M NaHCO ₃	10 ⁻⁵
NH ₃	H ⁺	0.01 M NH ₄ Cl	10 ⁻⁶
Et ₂ NH	H ⁺	0.1 M Et ₂ NH ₂ Cl	10 ⁻⁵
SO ₂	H ⁺	0.01 M NaHSO ₃	10 ⁻⁶
NO ₂	H ⁺	0.02 M NaNO ₂	5x10 ⁻⁷
H ₂ S	S ₂ ⁻	Citrate buffer (pH 5)	10 ⁻⁸
HCN	Ag ⁺	KAg(CN) ₂	10 ⁻⁷
HF	F ⁻	1 M H ⁺	10 ⁻³

2.1.3 Biosensores

Reconhece-se um avanço importante dos sensores químicos na utilização de elementos biológicos tais como enzimas, anticorpos, bactérias e algumas células de organismos vivos para se obter maior seletividade e especificidade a uma determinada substância. Este avanço gerou um campo muito ativo de pesquisa e desenvolvimento chamado de biosensores. A partir do elemento biológico utilizado podemos encontrar os seguintes tipos de biosensores: eletrodos de enzimas, imunossensores, eletrodos tipo "whole cell" ou biosensores baseados em organismos monocelulares e tecidos de organismos vivos, e mais recentemente biosensores baseados em receptores moleculares. Estes tipos de sensores são apresentados brevemente na sequência:

a) sensores de enzimas

Um eletrodo de enzimas do tipo potenciométrico é composto por um ISE convencional modificado com uma membrana contendo um enzima. A enzima é um catalisador biológico que causa uma específica reação química com a substância que se deseja determinar. Esta substância pode ser orgânica ou inorgânica, e é comumente chamada de substrato [9]. O mecanismo de operação do biosensor é baseado no equilíbrio entre a taxa de difusão do substrato S , desde o corpo da solução até a camada biológica; a taxa da reação da enzima com o substrato e a taxa de difusão do produto desta reação até o corpo da solução (ver figura 2.6). Matematicamente este mecanismo é resolvido através de um conjunto de equações diferenciais parciais de ordem superior, as quais são resolvidas numericamente [10]. Alguns exemplos deste tipo de sensor são apresentados na tabela 2.3.

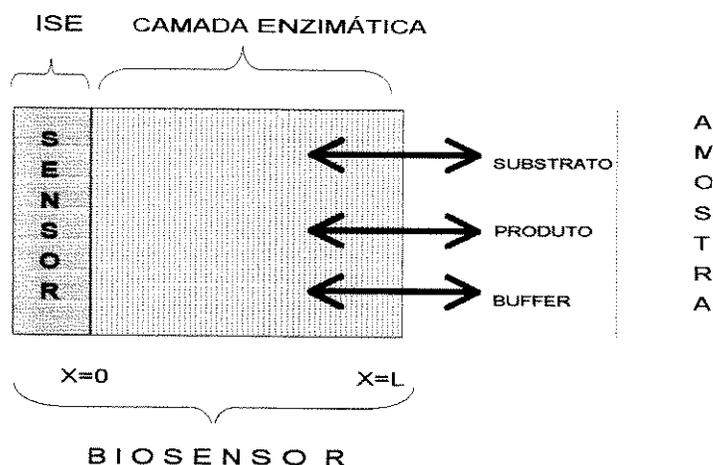


Figura 2.6. Diagrama esquemática de um eletrodo de enzimas [2]

b) Imunossensores

Os imunossensores são outro tipo de biosensor proposto na literatura científica. Neste caso usa-se a alta especificidade e a alta sensibilidade típica de uma reação antígeno-anticorpo. Os anticorpos são proteínas conhecidas como imunoglobulinas. Entre as substâncias a serem determinadas mediante estes dispositivos estão, entre outras: moléculas para diagnóstico médico, tais como hormônios, marcadores de doenças clínicas, drogas, bactérias e poluentes ambientais como pesticidas [11]. Este tipo de análise é denominado de "imunoassays". Apesar das grandes vantagens que oferece o uso destas espécies biológicas, os imunossensores potenciométricos sofrem de uma relação sinal/ruído pequena causada pela baixa densidade de carga da maioria das biomoléculas comparadas com interferências de "background" - tais como íons - e apresentam uma forte dependência do sinal sob as condições da amostra em termos de pH e intensidade iônica [12].

c) Eletrodos tipo "whole cell"

Uma abordagem relativamente nova no desenvolvimento dos biosensores tem sido o uso de organismos monocelulares ou tecidos de organismos vivos que contêm as enzimas e cofatores necessários para a determinação de um substrato - estes recentes dispositivos são conhecidos na literatura científica como biosensores tipo "whole cell". Duas vantagens potenciais deste tipo de sensor são: a versatilidade (as

células respondem a uma ampla faixa de substâncias químicas) e o baixo custo de preparação, isto é, crescimento em cultivos. Rechnitz divulgou o primeiro sensor potenciométrico "whole cell" para a medição do aminoácido arginina [13]. O eletrodo possui uma camada (gel ou uma membrana de suporte) na qual a bactéria *streptococcus faecium* é imobilizada. A bactéria metaboliza a arginina para produzir citrulina e amônia.

Tabela 2.3 Eletrodos de enzimas potenciométricos [2]

Substrato	Enzima	Sensor	Estabilidade	Tempo de resposta	Faixa (M)
Uréia	Urease	NH ₄ ⁺ ISE	>4 meses	1-2 min.	10 ⁻² -10 ⁻⁴
		pH ISE	3 semanas	5-10 min.	10 ⁻³ -10 ⁻⁵
		Gás (NH ₃)	>4 meses	2-4 min	10 ⁻² -10 ⁻⁵
		Gás(CO ₂)	3 semanas	1-2 min.	10 ⁻² -10 ⁻⁴
Glicose	Glicose oxidase	pH ISE	1 semana	5-10 min.	10 ⁻¹ -10 ⁻³
l-Aminoácido	L-AA oxidase	NH ₄ ⁺ ISE	>1 mês	1-3 min.	10 ⁻² -10 ⁻⁴
l-Tyrosina	L-Tyrosine decarboxylase	Gás (CO ₂)	3 semanas	1-2 min.	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴
l-Glutamina	Glutaminase	NH ₄ ⁺ ISE	2 dias	1 min.	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴
l-Asparagina	Asparaginase	NH ₄ ⁺ ISE	1 mês	1 min.	10 ⁻² -10 ⁻⁴
D-Aminoácido	D-AA oxidase	NH ₄ ⁺ ISE	1 mês	1-3 min.	10 ⁻² -10 ⁻⁴
Penicilina	Penicillinase	pH ISE	1-2semanas	30-120 seg.	10 ⁻² -10 ⁻⁴
Nitrite	NO ₂ reductase	Gás (NH ₃)	3-4 meses	2-3 min.	10 ⁻² -10 ⁻⁴

O sensor foi construído de tal forma que a camada com as bactérias é localizada sobre a superfície de um eletrodo sensível a amônia (detecta NH₄⁺). A presença de arginina na solução resulta numa atividade metabólica substancialmente incrementada,

causando uma produção de NH_3 e, assim, um sinal potenciométrico. A figura 2.7 mostra este tipo de sensor.

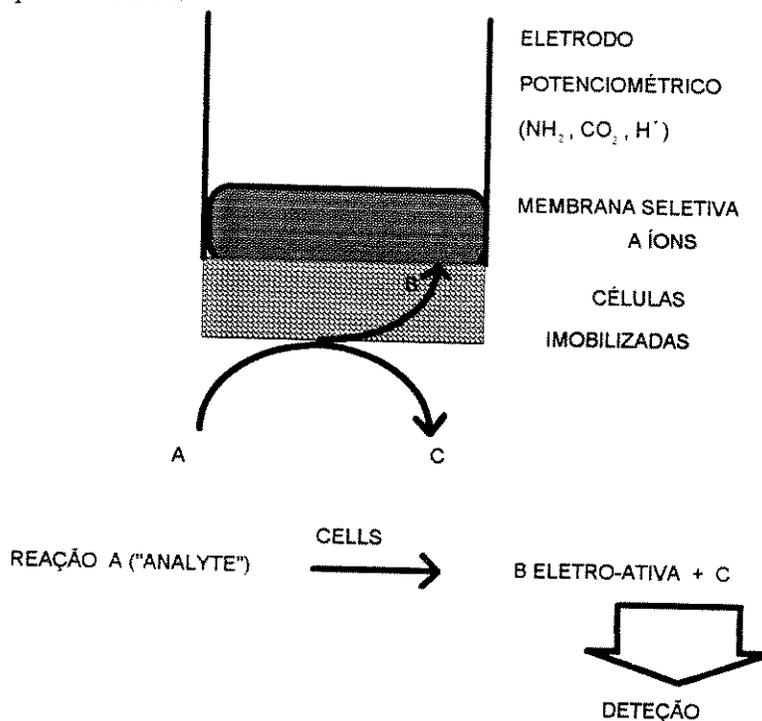


Figura 2.7. Princípio de operação de um eletrodo com uma membrana que contem organismos celulares para a detecção de um substrato específico [13].

d) Eletrodos baseados em receptores moleculares

O grupo mais recente de biosensores é aquele baseado em receptores moleculares, os quais são proteínas celulares que reagem com substâncias químicas específicas de tal forma que resulta numa “mudança conformacional” na estrutura da proteína [16]. Este fato leva a uma resposta celular, por exemplo, abre um canal iônico ou segrega um enzima. Entre os mais importantes receptores encontrados hoje, estão aqueles para hormônios, aminoácidos, e neurotransmissores, os quais são capazes de enlaçar espécies químicas bioativas tais como drogas. O primeiro trabalho sobre um biosensor potenciométrico baseado num receptor molecular foi publicado em 1987 por Rechnitz, e visava a detecção e mensuração da riboflavina (vitamina B_2) [14]. O dispositivo é baseado na competição entre a riboflavina contida na solução de análise, e uma riboflavina análoga (F) imobilizada numa membrana, para se combinar com a proteína aporiboflavina (apoRFB). Na ausência de riboflavina na solução, toda a

apoRBP é combinada com a riboflavina análoga dentro da membrana. Quando riboflavina é adicionada na solução, essa adição resulta num deslocamento da apoRBP da membrana até a solução, causando uma variação no potencial elétrico da membrana. Isto deve-se ao fato de que a apoRBP tem uma afinidade 5 vezes maior com seu cofator natural riboflavina que com seu análogo. Nesse trabalho foi apresentada uma faixa de medida para riboflavina de $0.1E-6$ a $2E-6$ M. Os progressos nesta área dependem fortemente dos avanços em biologia molecular em relação à otimização das quantidades, pureza e estabilidade dos receptores que possam ser usados *in vitro*.

Esta classificação pode ser resumida conforme o quadro sinótico da figura 2.8.

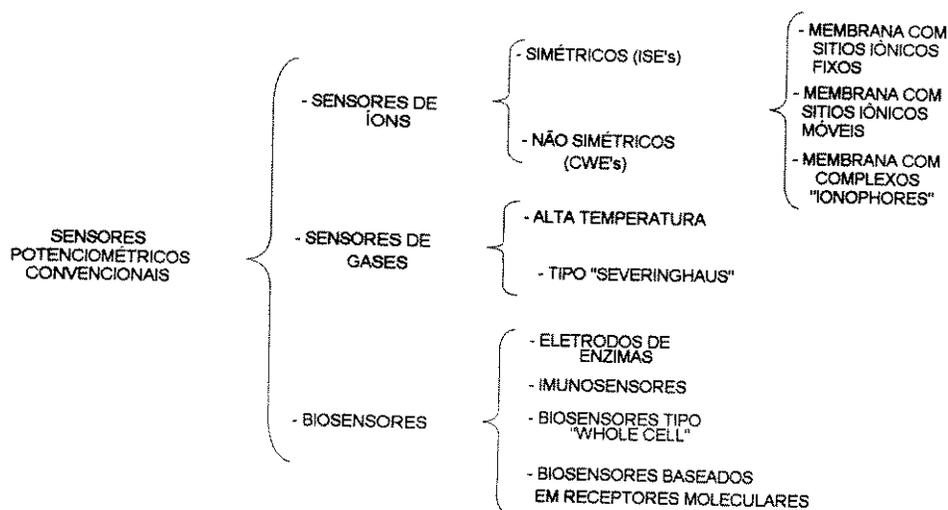


Figura 2.8. Classificação ampla dos sensores eletroquímicos potenciométricos convencionais

2.2 SENSORES AMPEROMÉTRICOS CONVENCIONAIS

Os sensores amperométricos são compostos comumente por um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência. Estes eletrodos são fabricados com diferentes materiais tais como: metais inertes (por exemplo, platina ou ouro); semicondutores (por exemplo, óxido de índio ou óxido de estanho); ou metais

cobertos com filme de mercúrio. Entre os fatores que são levados em conta para a escolha do material pode-se citar: faixa de tensão, corrente residual, considerações geométricas e reprodutibilidade [16].

Em ambientes líquidos, o eletrodo de trabalho mais usado tem sido o eletrodo gotejante de mercúrio cujo diagrama esquemático é mostrado na figura 2.9. Este eletrodo é composto de um capilar de aproximadamente 10 cm de comprimento e 0.05 cm de diâmetro, através do qual uma coluna de mercúrio é forçada a ir até o final, produzindo gotas a cada 2 a 6 segundos de maneira altamente reprodutível, em contato com um condutor. A gota de mercúrio atua como superfície do eletrodo em contato com a solução, a qual é gerada continuamente. Este tipo de eletrodo tem sido amplamente usado em voltametria para determinação de íons metálicos, os quais são reversivelmente reduzidos a amalgamas na superfície do eletrodo de mercúrio.

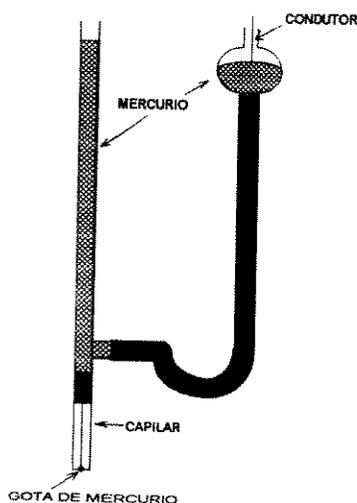


Figura 2.9 Representação esquemática do eletrodo gotejante de mercúrio (eletrodo de trabalho) [15]

Os materiais usados podem ser modificados para se ter um controle adicional dos processos eletroquímicos que acontecem nos eletrodos, podendo-se atingir uma melhor seletividade química e promover uma estabilidade química de longo prazo. Os eletrodos modificados podem ser de dois tipos: aqueles sobre os quais se deposita uma

camada seletiva somente a um tipo de íon, tal como Nafion, usada para controlar o transporte de carga seletivamente, e aqueles cuja superfície tem sido modificada para produzir um efeito seletivo eletrocatalítico desejado [12].

Existem dois tipos de sensores amperométricos produzidos comercialmente para determinação de substâncias específicas de interesse para a indústria e para a pesquisa: os sensores de gases e os biosensores.

2.2.1 Sensores de gases

Os sensores de gases amperométricos são representados pelo sensor de oxigênio tipo "Clark" para determinação do oxigênio dissolvido numa variedade de ambientes líquidos, tais como água do mar, sangue, rios contaminados, esgoto de fábricas de produtos químicos etc. O dispositivo consiste de um eletrodo de trabalho de platina em forma de disco (cátodo) construído sobre um cilindro sólido isolante. Circundando a parte inferior do cilindro isolante, é construído o eletrodo de referência de Ag (ânodo) em forma de anel. O cilindro isolante com os dois eletrodos é montado dentro de um segundo cilindro contendo uma solução de KCl saturada. Na parte inferior do sensor é localizada uma membrana muito fina, de aproximadamente 20 micrômetros, de teflon ou polietileno. A espessura da camada da solução entre o cátodo e a membrana é de aproximadamente 10 micrômetros (ver figura 2.10).

Quando o eletrodo é submerso na amostra de solução, o oxigênio permeia a membrana e se difunde aos eletrodos, onde é reduzido no cátodo; o ânodo de Ag se oxida na presença de Cl^- para formar AgCl , o qual se precipita sobre a superfície do eletrodo; portanto, não interfere com a detecção de oxigênio no cátodo [16]. A membrana é somente permeável a espécies gasosas; logo, a maioria dos componentes da amostra são excluídos da célula. Assim, as espécies eletroativas que poderiam coreduzir-se com oxigênio e surfactantes, que eventualmente cobririam a superfície do eletrodo, são efetivamente eliminadas enquanto interferências.

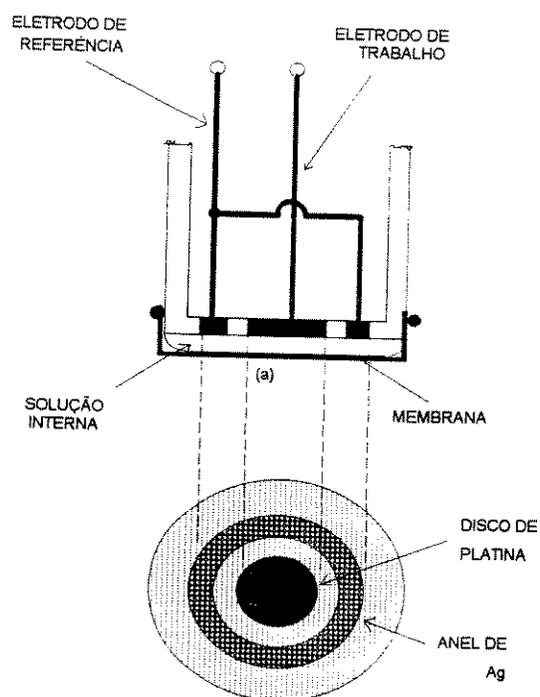


Figura 2.10. Diagrama esquemático do eletrodo de oxigênio (a) Seção transversal, (b) vista inferior do eletrodo [16]

Outro tipo de sensor de gases é aquele que opera em alta temperatura, também chamado sensor de estado sólido; ele corresponde a aquele mostrado na seção 2.1.2, implementado de forma amperométrica. Para o caso do sensor de oxigênio é usado o eletrólito sólido $ZrO_2-Y_2O_3$, com a finalidade de reduzir o oxigênio molecular a elevadas temperaturas. A camada de $ZrO_2-Y_2O_3$ é localizada entre dois eletrodos de platina porosa na parte inferior de uma cavidade hermeticamente selada (ver figura 2.11). O oxigênio é reduzido no cátodo e os íons O_2^- se difundem através do zircônio (500 micrômetros) em direção ao ânodo onde eles são oxidados para formar novamente oxigênio, o qual sai ao exterior através dos poros do ânodo [2].

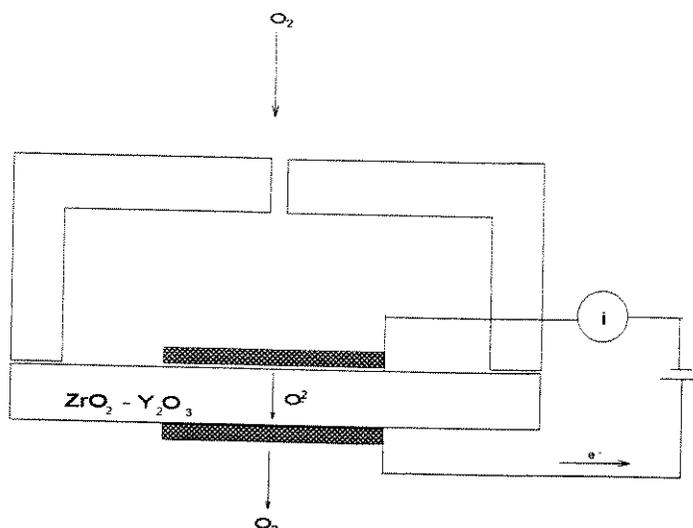
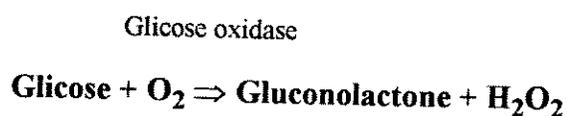


Figura 2.11 Sensor amperométrico de oxigênio de alta temperatura [2]

2.2.2 Biosensores

De forma similar aos biosensores potenciométricos mostrados na seção 2.1.3, podemos classificar os biosensores amperométricos segundo o elemento biológico utilizado: eletrodos de enzimas, imunossensores, biosensores tipo "whole cell", e biosensores baseados em receptores moleculares.

O termo "eletrodo de enzima" é comumente utilizado para representar um biosensor com uma camada onde uma enzima tenha sido imobilizada, seja ele amperométrico, condutimétrico ou potenciométrico. Os eletrodos de enzima amperométricos têm apresentado alta sensibilidade (10^{-7} a 10^{-8} moles/litro) para análise de espécies eletroativas presentes em amostras biológicas, envolvendo tipicamente um enzima do tipo óxiredutase. Provavelmente, o exemplo mais conhecido é o eletrodo para a determinação de glicose, o qual é baseado na seguinte reação:



Durante o ciclo catalítico, a enzima é primeiro reduzida e depois regenerada por oxidação com oxigênio molecular presente na solução, sendo possível, então, a monitoração amperométrica da reação enzimática mediante a determinação do oxigênio consumido ou pela determinação amperométrica do H_2O_2 resultante da reação enzimática [12].

Os imunossensores com detecção amperométrica têm sido uma alternativa eletroquímica bastante promissora [16]. Este sensor engloba, em um simples dispositivo, diferentes técnicas de análise imunológica e o conceito de amperometria. As duas técnicas para análise imunológica comumente usadas são: "sandwich" e "competitivo" [16] (ver figura 2.12). O sinal S é proporcional à concentração da espécie que se deseja determinar na primeira configuração; entretanto, na segunda configuração é inversamente proporcional.

Biosensores "whole cell" implementados amperometricamente são baseados, em sua maioria, no sensor de oxigênio, sensor de NH_3 , CO_2 e H_2S . [16]. Estes biosensores usam organismos monocelulares ou conjunto de células (tecidos) que funcionam como fonte de enzimas. Estes dispositivos têm algumas vantagens em relação aos eletrodos de enzimas, por exemplo, custo reduzido, maior atividade catalítica e estabilidade melhorada. Também oferecem a possibilidade de regeneração de células ativas através de meios de cultivo, o qual aumentam o tempo de vida dos dispositivos. Entre as aplicações incluem-se a estimativa de colesterol e a determinação da demanda de oxigênio biológico (BOD).

Também têm sido apresentados alguns biosensores baseados em receptores moleculares, sendo que o maior inconveniente encontrado no desenvolvimento deste tipo de eletrodo deve-se principalmente aos problemas associados ao isolamento com sucesso destas proteínas (em quantidades e pureza suficientes) e a estabilização destas

moléculas em ambientes artificiais de tal forma que uma atividade biológica seja mantida.

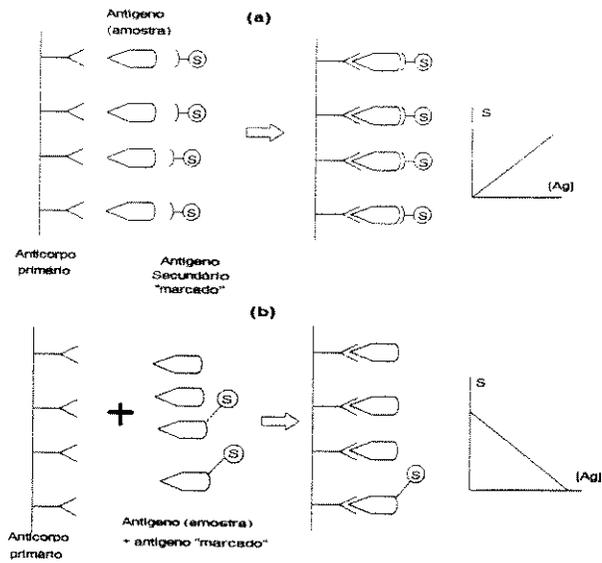
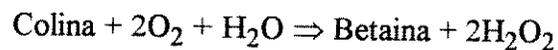
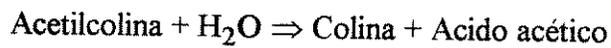


Figura 2.12. Os dois principais tipos de análise imunológica: a) análise tipo "sandwich"; b) análise tipo "competitivo". O sinal S é proporcional à concentração da espécie que se deseja determinar na primeira configuração; entretanto, na segunda configuração é inversamente proporcional [16].

Um exemplo deste tipo de biosensor é o sensor para o neurotransmissor acetilcolina, o qual contém duas enzimas imobilizadas e é baseado na detecção amperométrica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As duas enzimas utilizadas são: AChE (acetilcolinesterase) e ChO (colina oxidase) e a sequência das reações enzimáticas é:



O quadro sinótico da figura 2.13 resume esta classificação,

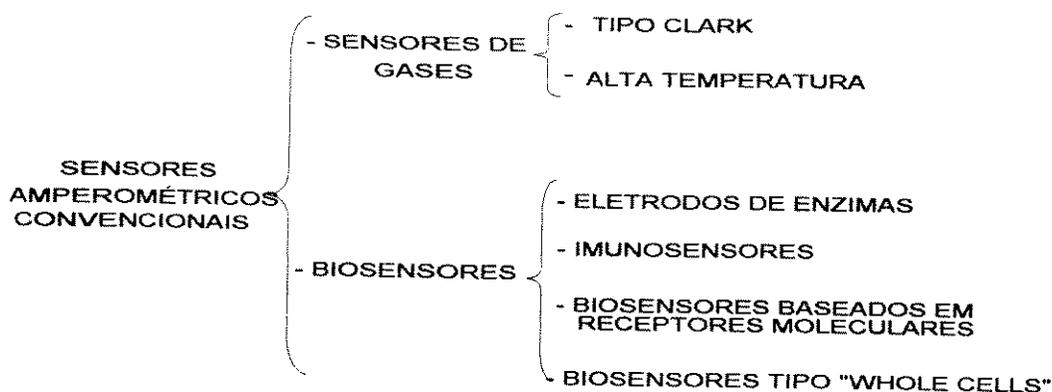


Figura 2.13. Classificação ampla dos sensores eletroquímicos amperométricos convencionais

2.3 SENSORES CONDUTIMÉTRICOS CONVENCIONAIS

O terceiro parâmetro eletroquímico usado para a determinação de substâncias químicas é a condutância. Esta é relacionada à corrente e ao potencial através da forma geral da lei de Ohm. Os sensores condutimétricos são usualmente representados eletroquimicamente assim:

metal (eletrodo 1)/camada seletiva/metal (eletrodo 2).

As variações de condutividade podem se originar nos contatos, na superfície, no corpo ou na interface entre o material (elemento detetor seletivo) e o substrato de suporte. As medidas podem ser realizadas tanto em modo DC quanto em modo AC [7]. Os sensores condutimétricos convencionais podem se classificar em: sensores baseados em óxidos semicondutores para determinação de gases, “chemiresistores” e sensores baseados na variação da constante dielétrica.

2.3.1 Sensores de gases baseados em óxidos semicondutores

Neste grupo são classificados os sensores baseados em óxidos semicondutores como, por exemplo, SnO_2 , ZnO_2 , TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e perovskites; estes materiais são usados principalmente para a determinação de oxigênio e gases produzidos por combustão, sendo a temperatura de operação um dos parâmetros que permitem algum controle sobre sua seletividade. A figura 2.14 apresenta um sensor de SnO_2 construído sobre um tubo cerâmico e com um aquecedor incorporado. As mudanças de condutância acontecem como consequência da interação superficial da espécie gasosa com portadores de carga eletrônica no óxido semicondutor [17]. SnO_2 é o material mais estudado para a fabricação deste tipo de sensores; também é possível dopar sua superfície com metais catalíticos tais como Pd ou Pt para conseguir seletividade a CO. Entretanto, silanização com triclorosilana enriquece a seletividade para H_2S [17].

Alguns outros sensores deste tipo são apresentados na tabela 2.7.

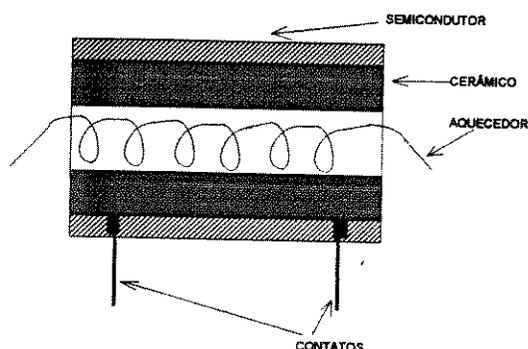


Figura 2.14. Sensor de SnO_2 construído sobre um tubo de cerâmico [17]

2.3.2 Sensores baseados na variação da constante dielétrica

Estes sensores são usualmente capacitores e a informação é obtida a partir da medição da mudança na constante dielétrica ou parâmetros relacionados da camada quimicamente sensível. O maior grupo é constituído dos sensores de umidade [5,6,35], os quais usam como camada seletiva um polímero cuja constante dielétrica é muito

baixa (5 a 25°C). Sendo a constante dielétrica da água relativamente alta (78.5 a 25 °C), a adsorção de água incrementa significativamente a constante dielétrica do polímero.

Este grupo pode ser resumido no quadro sinótico da figura 2.15

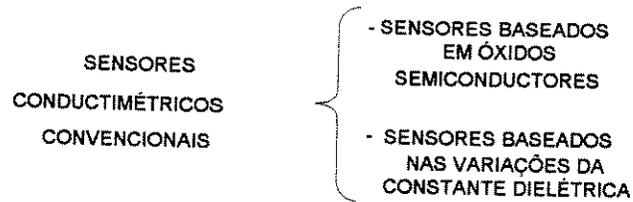


Figura 2.15 Classificação ampla dos sensores condutimétricos convencionais

Tabela 2.7 Sensores de SnO₂ comerciais (vapores orgânicos no ar) [2]

Gás	Fórmula	Concentração (ppm)
Hidrogênio	H ₂	1000
Metano	CH ₄	20000
Etileno	C ₂ H ₄	4000
Etano	C ₂ H ₆	20000
Etanol	C ₂ H ₅ OH	10000
Propano	C ₃ H ₈	4000
Butano	C ₄ H ₁₀	20000
Dióxido de Carbono	CO ₂	40000
Monóxido de carbono	CO	4400
“Metil mercaptana”	CH ₃ SH	11
Dióxido de enxofre	SO ₂	10000

2.4 SENSORES ELETROQUÍMICOS POTENCIOMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS

Os sensores químicos microeletrônicos classificados neste grupo são baseados em FET (transistor de efeito de campo), sendo o dispositivo fundamental o ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor). O ISFET foi apresentado pela primeira vez em 1970 por Bergveld [18] e consiste de um MOSFET (transistor de efeito de campo metal-óxido-semiconductor) sem porta metálica, encapsulado apropriadamente para ser submerso dentro de uma solução que contém a espécie iônica que se deseja determinar. Bergveld encontrou dados que apontam que a corrente do transistor é modulada pelas diferentes concentrações da espécie iônica de interesse, da mesma maneira que os diferentes potenciais entre porta e fonte (V_{GS}), a V_{DS} (tensão entre dreno e fonte) constante, modulam a corrente entre dreno e fonte (I_{DS}) num MOSFET. Em outras palavras, a carga estabelecida na interface óxido/solução devido a uma concentração determinada da espécie iônica de interesse, modifica a corrente entre dreno e fonte do ISFET (I_{DS}), permitindo relacionar matematicamente a concentração da espécie a ser determinada e a corrente do ISFET. A figura 2.16 apresenta um diagrama esquemático do ISFET.

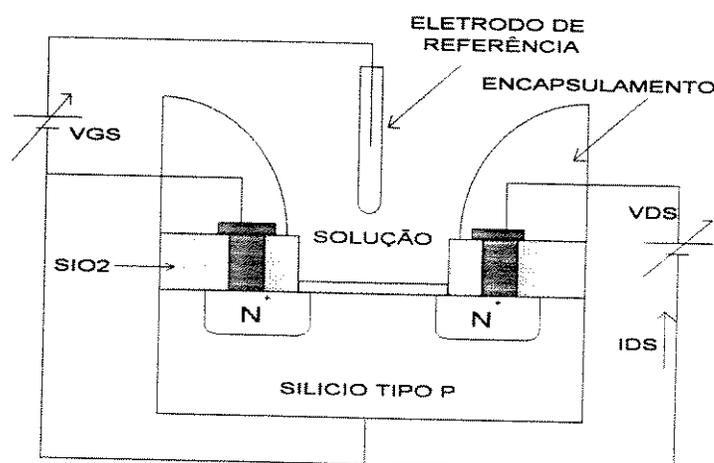


Figura 2.16. Diagrama esquemático de um ISFET

Logo depois de seu aparecimento, o ISFET adotou os desenvolvimentos em membranas realizados em ISEs; como consequência surgiram ISFETs com seletividades a íons diferentes sob o nome "sensores de íons baseados em ISFETs" [19]. A figura 2.17 mostra uma representação esquemática do significado da evolução do ISE ao ISFET.

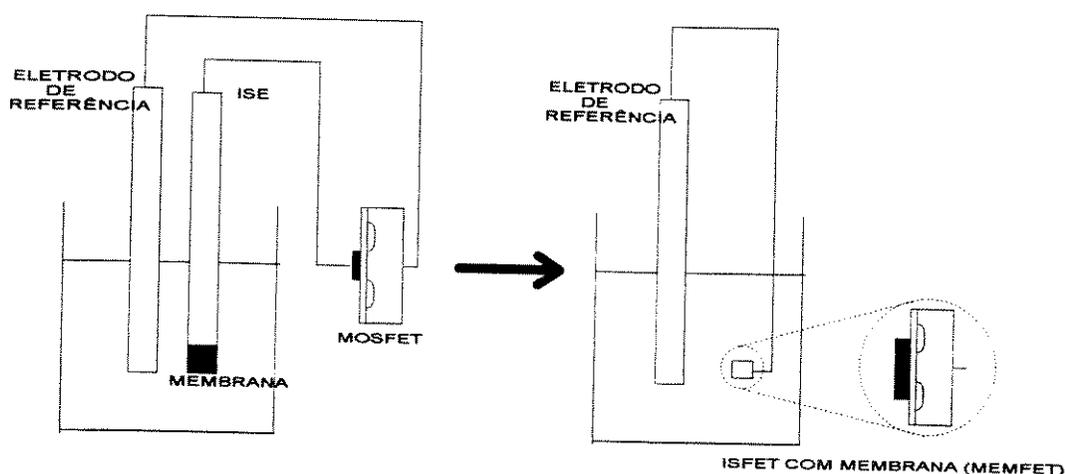


Figura 2.17. Evolução de um ISE até um ISFET [19]

Segundo a literatura três tipos de estruturas foram consolidadas [19]: ISFET, CHEMFET e REFET.

- O ISFET corresponde a um transistor de efeito de campo seletivo a íons H^+ , cuja seletividade se origina a partir de grupos ativos na superfície isolante de porta. Os materiais mais aceitos, do ponto de vista prático, para determinação do pH são: Ta_2O_5 , Al_2O_3 e Si_3N_4 . Este dispositivo corresponde a aquele mostrado na figura 2.16.

- O CHEMFET corresponde a um dispositivo baseado num ISFET, o qual é modificado para obter seletividades a íons diferentes. Essa modificação é obtida por meio de uma membrana seletiva sob a superfície do óxido de porta do ISFET. Segundo o tipo de membrana usada, os dispositivos podem-se chamar: MEMFET ou SURFET.

O MEMFET corresponde a um ISFET com uma membrana permeável a íons. Este tipo de membrana permite a passagem de íons através dela. Assim o potencial é gerado através da membrana e é detectado pela estrutura FET.

O SURFET corresponde a um ISFET com uma membrana não permeável a íons. Este tipo de membrana cobre os grupos ativos do óxido de porta e não permite a passagem de íons de interesse através dela. O potencial, neste caso, é gerado superficialmente e é estabelecido pela associação superficial seletiva dos íons.

Uma aplicação muito estudada e implementada com sucesso, baseada nas estruturas anteriores, é o desenvolvimento de um micro-multi-sensor. Este multi-sensor foi apresentado por vários grupos, por exemplo o grupo de Sibbald [20]. Este grupo apresentou uma célula de "flow-through" miniaturizada com quatro CHEMFETs para a medida simultânea de H^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{+2} . Outro arranjo multi-sensor foi desenvolvido por Igarashi [21] para detectar H^+ , Na^+ e K^+ . Estas multi-estruturas são muito úteis no campo biomédico, particularmente para monitorização ao vivo de íons no sangue ou na urina. A estrutura apresentada por Igarashi é reproduzida na figura 2.18.

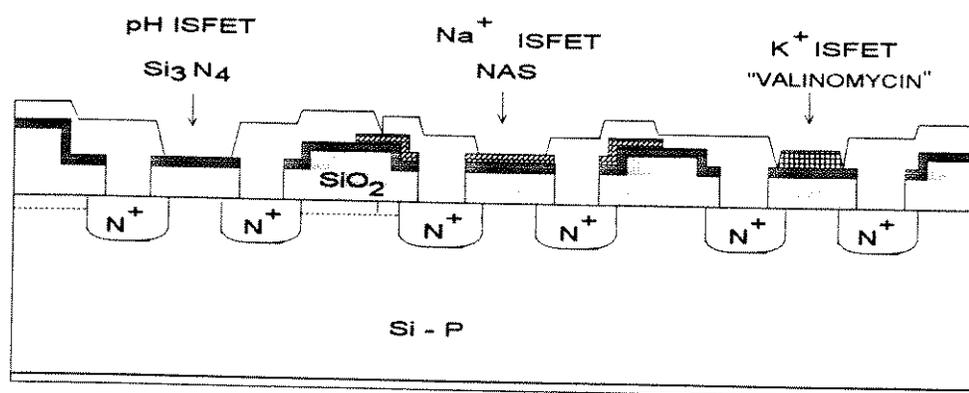


Figura 2.18. Estrutura de Igarashi do multi-sensor para H^+ , Na^+ , K^+ [21]

- O REFET corresponde a um dispositivo baseado num ISFET, o qual é modificado para medir o potencial elétrico de uma solução sem mostrar seletividade para qualquer íon presente na solução. A ideia de desenvolver este tipo de dispositivo

surgiu da necessidade de integrar no mesmo "chip" o eletrodo de referência, fundamental para realizar qualquer medida potenciométrica. Estes dispositivos podem ser do tipo MEMFET ou do tipo SURFET. Os REFETs são geralmente usados em medidas diferenciais com um ISFET ou CHEMFET e um eletrodo de "quase-referência" (Pt) [19]. Neste caso, o REFET é usado para compensar e eliminar o potencial não estável do eletrodo de "quase-referência". A figura 2.19 mostra uma representação esquemática do arranjo de medida. Como eletrodo de "quase-referência" pode ser usado qualquer eletrodo com baixa impedância de contato com a solução - por exemplo, condutor de Ag, Au ou Pt.

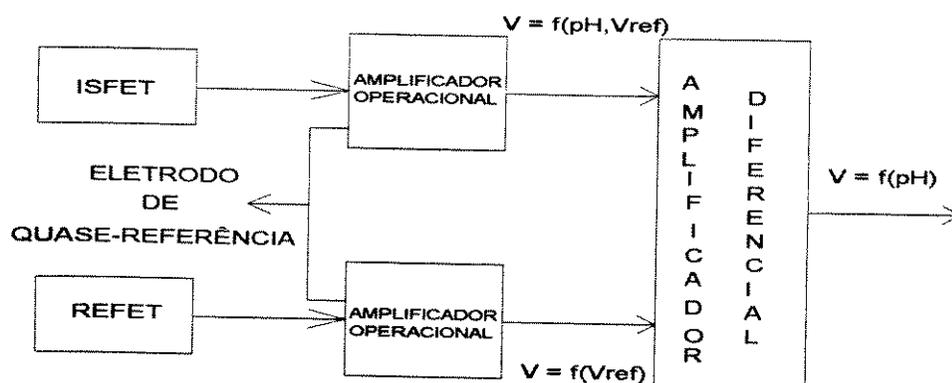


Figura 2.19. Montagem esquemática para medidas diferenciais ISFET-REFET.

- O ENFET é um biosensor inicialmente proposto por Caras et al. em 1978 [22]. O dispositivo responde linearmente à penicilina numa faixa entre 0.1mM-25mM e é composto por dois ISFETs configurados em forma diferencial segundo a figura 2.19. O sensor detecta uma variação de pH local como consequência de uma reação enzimática em um dos ISFETs sobre o qual é depositada uma membrana contendo uma mistura de "cross-linked" albumina e "penicillinase". Assim, sobre a porta do outro ISFET é depositada uma membrana contendo somente a "cross-linked" albumina, a qual opera como um dispositivo de referência. Quando o dispositivo é submerso numa solução contendo penicilina, a enzima "penicillinase" presente na membrana catalisa a hidrólise de penicilina a ácido "penicilloico"; os prótons liberados como resultado desta reação produzem uma queda do pH perto da porta do ISFET.

Entretanto, o pH no segundo ISFET permanece inalterado, resultando num sinal elétrico. Um diagrama simples deste sensor é mostrado na figura 2.20.

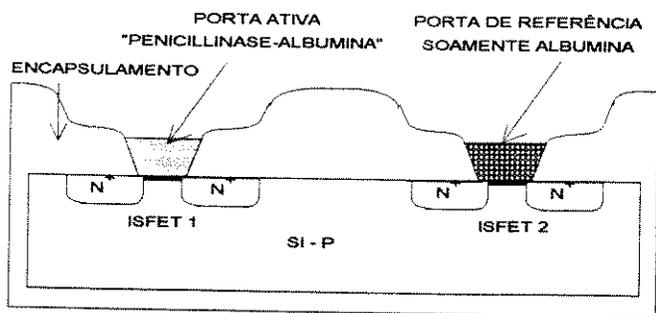


Figura 2.20. Diagrama simples seccional de um ENFET-ISFET [22]

Posteriormente foram descritos ENFETs que respondem à uréia, glicose [23] e acetilcolina [24]. Hanazato et al. apresentaram um sensor multi-ENFET para a determinação de uréia/glicose e uréia /"triolein" [25].

- Outra estrutura apresentada é o IMUNOFET ou IMFET o qual é o resultado da imobilização de anticorpos numa membrana sobre a superfície de um ISFET. A estrutura IMFET é mostrada na figura 2.21, e seu princípio de operação baseia-se na medida da adsorção das espécies carregadas (anticorpos, antígenos e proteínas) na interface membrana-solução. Como restrição, neste tipo de medida, a carga não pode cruzar a interface e deverá portanto se comportar como um capacitor perfeito[26].

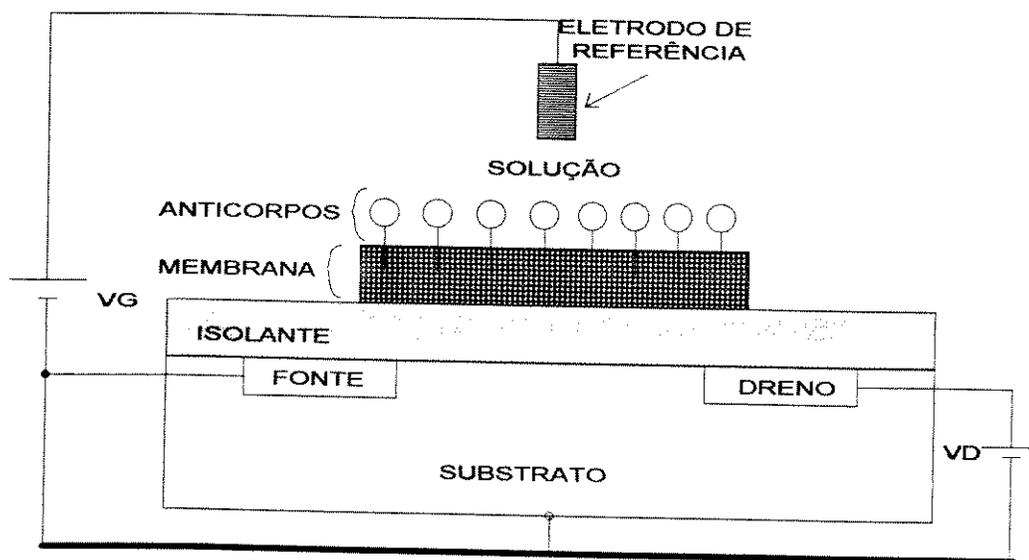


Figura 2.21. Diagrama esquemático de um IMFET [26]

Por outro lado, Lundstrom et al. mostraram o sensor de gás chamado GASFET [27] em 1975; este dispositivo é composto de uma estrutura MOS cuja porta consiste de um metal catalítico - por exemplo Pd, Pt, Ir ou algumas ligas. Este dispositivo é usado para detectar uma variedade de gases tais como hidrogênio, monóxido de carbono, amônia (NH₃), entre outros.

No caso do GASFET para detectar hidrogênio, o mecanismo de resposta envolve uma sequência de passos na qual o hidrogênio molecular se dissocia na superfície do paládio e se difunde através desta como hidrogênio atômico. Em seguida, o hidrogênio atômico se acumula na interface Pd/SiO₂, onde dá origem a dipolos elétricos; estes dipolos na interface Pd/SiO₂ constituem-se na fonte primária do sinal, a qual modula a função trabalho do transistor. A figura 2.22 apresenta esquematicamente a formação dos dipolos (H_{ai}) na interface Pd/SiO₂ a partir da dissociação das moléculas de hidrogênio para hidrogênio atômico (H_a) e sua posterior difusão ao corpo do Pd (H_b) e à interface Pd/SiO₂ (H_{ai}). A figura 2.22 também apresenta algumas outras possíveis reações que ocorrem na superfície do Pd.

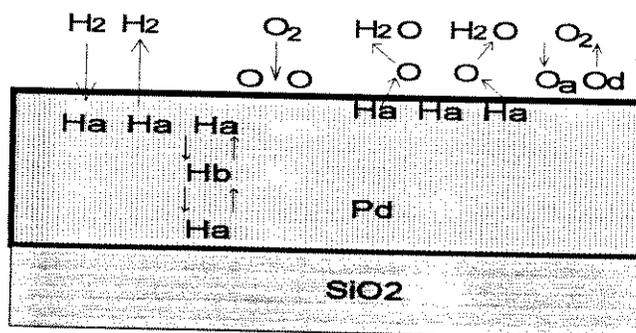


Figura 2.22. Reações químicas básicas em uma estrutura Pd/SiO₂. [27].

Outro dispositivo que opera sobre a base da modulação da função trabalho consiste de um ISFET sensível a O₂. Este dispositivo incorpora uma fina camada de Zircônio estabilizado com Ítrio como eletrólito sólido, a qual é depositada entre o isolante de porta e um fino eletrodo de platina (100Å) [28].

O quadro sinótico da figura 2.23 resume este grupo:

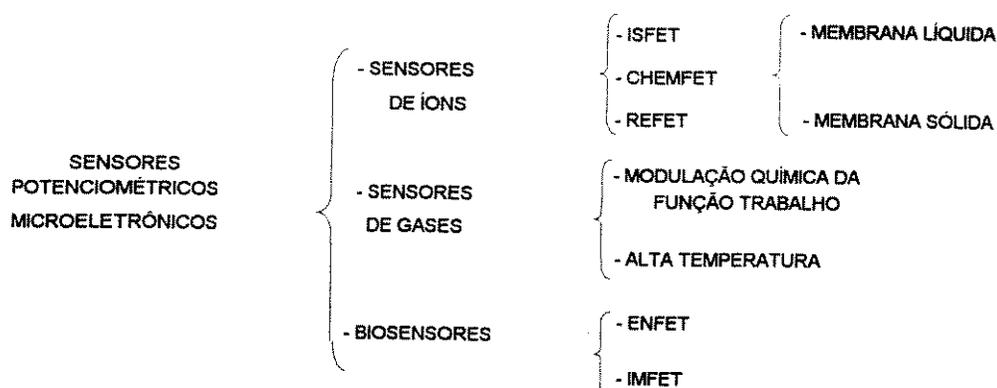


Figura 2.23. Classificação ampla dos sensores potenciométricos microeletrônicos.

2.5 SENSORES ELETROQUÍMICOS AMPEROMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS

Este grupo de sensores corresponde à versão miniaturizada dos sensores amperométricos convencionais descritos na seção 2.2, sendo construídos com tecnologia de circuitos integrados.

A realização de células eletroquímicas (2 ou 3 eletrodos) sobre substratos de silício usando técnicas fotolitográficas de processos de manufatura de CIs constituem as estruturas básicas para implementação de diferentes sensores amperométricos microeletrônicos (oxigênio, glicose, etc). O uso desta tecnologia permite a fabricação de arranjos de ultramicroeletrodos (em média, 50 micrômetros de comprimento e entre 2 a 3 micrômetros de largura) com separação entre eles muito pequena, da ordem de um a vários micrômetros. Numa estrutura típica, os eletrodos de trabalho e contraeletrodo são feitos de uma camada de Pt de 1500 Å de espessura (área do eletrodo de trabalho = 0.1 mm²) e o eletrodo de referência é obtido por cloração de uma camada de Ag de 1µm de espessura.

Existem várias vantagens associadas com o uso da tecnologia de circuitos integrados na fabricação de sensores amperométricos: baixo custo, tamanho do sensor reduzido, tamanho da amostra menor, tempo de resposta menor e características geométricas bem definidas [29]. Além destas propriedades eles apresentam outras vantagens em relação à sua contraparte convencional: 1) efeitos de resistência da solução reduzidos; 2) rápido estabelecimento da corrente em regime permanente (difusão); e 3) corrente de carga capacitiva baixa [33].

Recentemente, arranjos de microeletrodos têm recebido muita atenção devido às melhorias em resposta de corrente e seletividade. A figura 2.24 mostra vários tipos (interdigital, pente e retangular) de arranjos de microeletrodos apresentados na literatura e sua resposta de corrente em sistemas de análise de injeção de fluxos [35]. O arranjo de eletrodos interdigital apresenta uma capacidade de amplificação dos sinais de corrente e é atrativo para análise de traços de compostos orgânicos [35].

O modo amperométrico é baseado na medida da corrente originada da oxidação ou redução da espécie que se deseja determinar, ou um derivado desta, num eletrodo inerte, sendo o sinal proporcional à concentração. Este tipo de medição precisa de um circuito eletrônico, mais conhecido como circuito de controle potencioestático, o qual proporciona uma diferença de tensão constante entre o cátodo e o ânodo e realiza uma medição, sem perturbação, da corrente redox resultante (ver figura 2.25). Este tipo de circuito tem sido recentemente implementado em tecnologia CMOS, especificamente projetado para medir pequenas correntes a fim de facilitar sua utilização com microeletrodos, podendo este estar ou não integrado com o circuito de controle e de processamento do sinal [30]. O potencioestato integrado proporciona uma tremenda flexibilidade no projeto de sensores químicos nos quais uma grande variedade de análise eletroquímica é realizada amperometricamente.

Os sensores amperométricos microeletrônicos mais relevantes tem sido: a célula de Clark, sensores para determinação de enzimas, sensores para "immunoassays" e o uso de arranjos de microeletrodos para uso na determinação de algumas drogas.

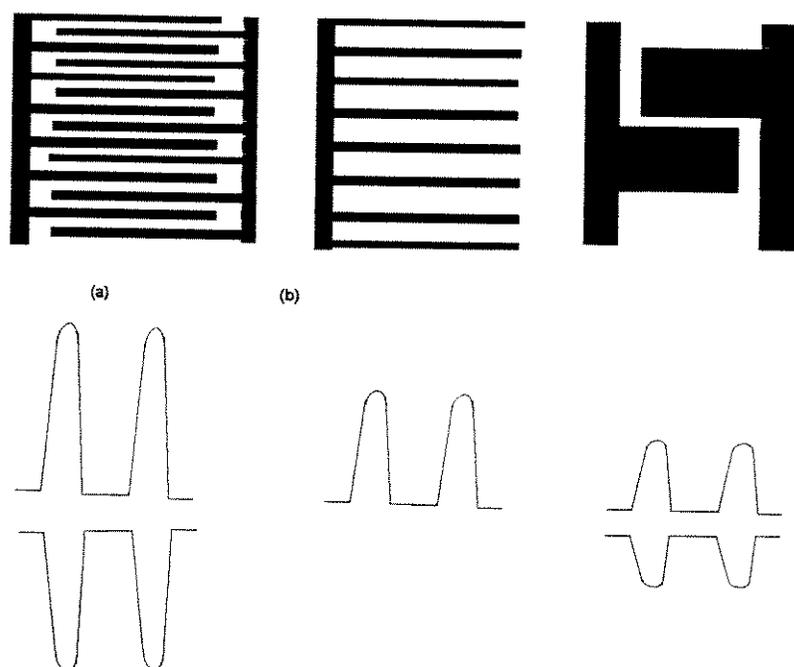


Figura 2.24. Representação esquemática de um arranjo de eletrodos tipo a) interdigital; b) pente e c) retangular e suas respectivas respostas de corrente num sistema FIA ("Flow Injection Analysis") [35].

A célula de Clark serve tanto para detecção de oxigênio quanto para a determinação de alguns enzimas.. Este dispositivo foi apresentado por Suzuki et al. em 1990 e é realizado com uma combinação de microusinagem e tecnologia padrão de fabricação de circuitos integrados [32]. O sensor consiste de: (a) U ou V "grooves" corroídos anisotropicamente sobre um substrato <100> de silício onde está localizado o eletrólito; (b) um gel (calcium alginate) contendo 0.1 M de KCl; (c) uma membrana permeável a gás; e (d) uma estrutura de dois eletrodos - Au como cátodo e Pt como ânodo (ver figura 2.26).

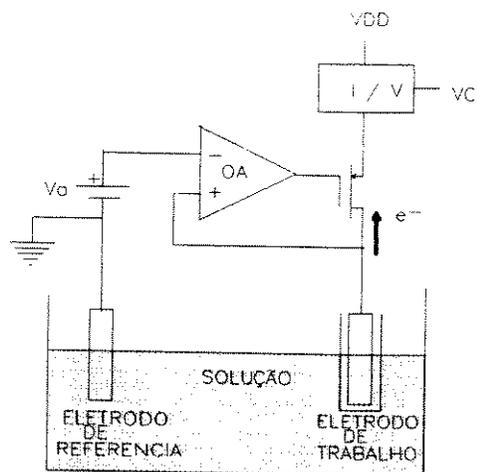


Figura 2.25. Diagrama de blocos do sistema de medição amperométrico. V_a é a tensão aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho é mostrado com uma membrana quimicamente seletiva para uma espécie particular [30].

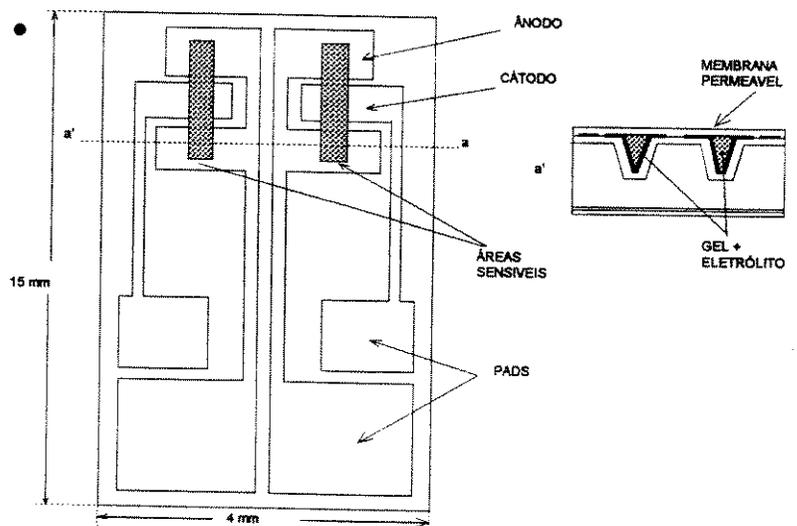


Figura 2.26. Estrutura da célula de Clark e seção transversal a'-a [32].

Na determinação de enzimas, um sensor amperométrico microeletrônico para galactose e glicose é apresentado como exemplo. A figura 2.27a mostra a seção transversal do biosensor. Neste dispositivo é usada uma técnica [32] que permite a imobilização dos enzimas sobre os microeletrodos definidos. Assim, glicose oxidase (GOD) é depositada sobre um microeletrodo de trabalho e galactose oxidase (GaO) sobre o outro microeletrodo do dispositivo.

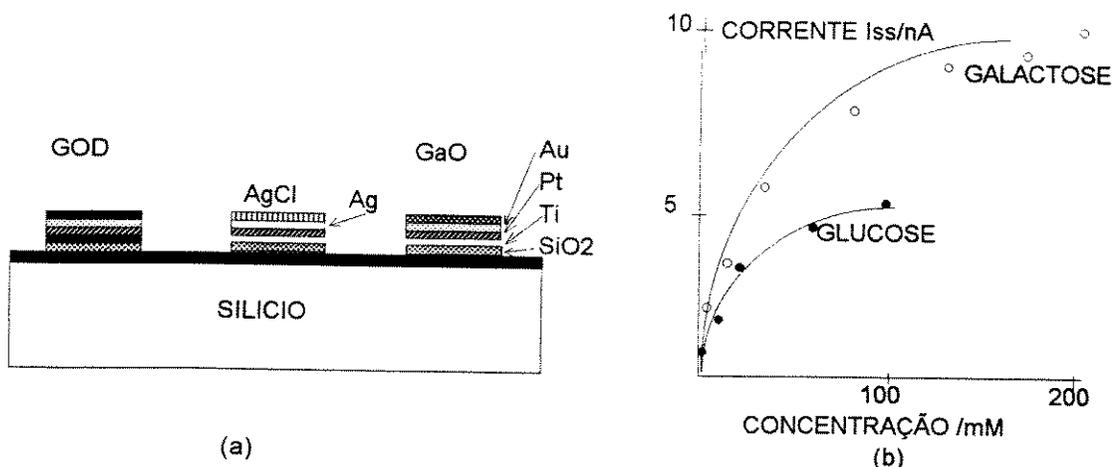


Figura 2.27 a) Seção transversal de um biosensor microamperométrico para determinação de glicose e galactose; b) Curvas de corrente vs. concentração [32]

Gotas de solução de teste contendo glicose e galactose foram aplicadas na superfície do "chip" e foram analisadas por meio da monitoração da oxidação de peróxido de hidrogênio em seus respectivos eletrodos de trabalho cobertos com enzimas a 25 °C. Cada eletrodo foi mantido a um potencial fixo de 0.7 volts em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl. A figura 2.27b mostra as respostas observadas numa faixa de concentrações de glicose e galactose dentro da membrana. Em geral, uma corrente de regime permanente (I_{ss}) é atingida num tempo entre 30-60 segundos depois que a amostra de solução de teste tenha sido adicionada [16].

A figura 2.28 resume as estruturas monolíticas amperométricas apresentadas neste seção.

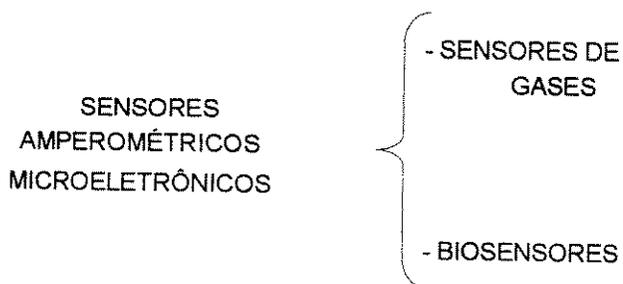


Figura 2.28 Classificação ampla dos sensores amperométricos microeletrônicos

2.6 SENSORES ELETROQUÍMICOS CONDUTIMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS

Sensores de gases condutimétricos baseados em óxidos semicondutores têm sido implementados com sucesso usando tecnologia de fabricação de circuitos integrados. O aspecto mais importante na sua implementação usando esta tecnologia foi sua temperatura de operação (no mínimo 300 °C). Isto levou os pesquisadores a reexaminar materiais e processos bem estabelecidos para determinar sua possível aplicação em temperaturas muito altas. Além disso, é necessário ter um excelente isolamento térmico e baixa dissipação de potência. Dibbern [34] apresentou um sensor de gás baseado no óxido semicondutor SnO₂ e produzido com tecnologia de fabricação de circuitos integrados. A estrutura apresentada é obtida através de microusinagem e deposição de filmes finos e é composta de uma membrana de SiO₂ e Si₃N₄ sobre a qual são fabricados um eletrodo aquecedor, eletrodos para a determinação condutimétrica e a camada sensível a gás (ver figura 2.29). A membrana serve como isolante térmico e está sobre um suporte de silício <100>.

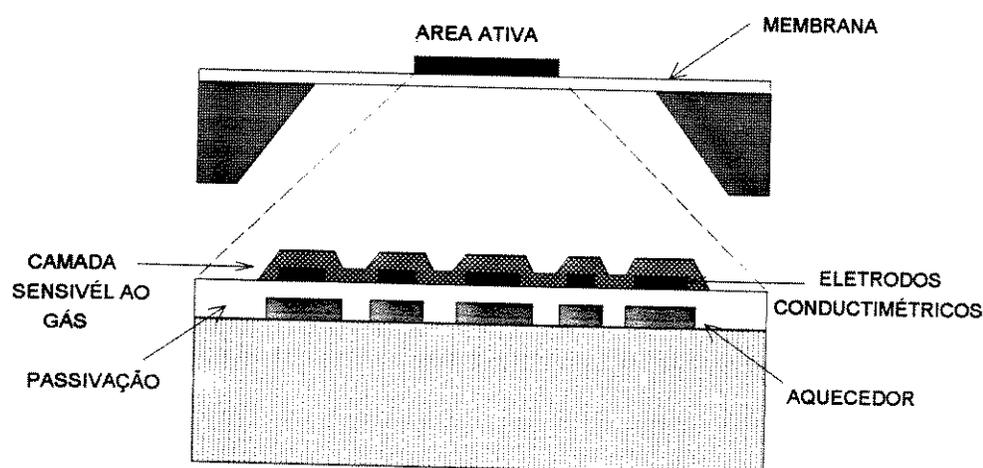


Figura 2.29. Seção transversal do sensor de gás microeletrônico de Dibbern [34].

Também é possível construir biosensores condutimétricos usando tecnologia de fabricação de CIs, adicionando-se, para tanto, a deposição e imobilização de enzimas.

Sethi [9] apresentou um biosensor condutimétrico para a detecção de uréia baseado num conjunto de eletrodos paralelos em forma de serpentina de Ti/Pt/Au realizados sobre um substrato SiO₂/Si, onde uma pequena quantidade da enzima urease é imobilizado (ver figura 2.30). A operação do dispositivo baseia-se na catalisação, pela enzima, da decomposição de uréia para produzir amônia e íons de bicarbonato, a qual incrementa a condutividade total da solução de teste. Recentemente esta abordagem tem sido utilizada como multi-sensor para a determinação de l-aspargina, uréia e creatinina, imobilizando suas enzimas complementares em três eletrodos diferentes no mesmo "chip". Muitas enzimas catalisam reações que produzem mudanças na condutância total da solução; portanto, mostram um grande potencial como elementos seletivos em biosensores condutimétricos.

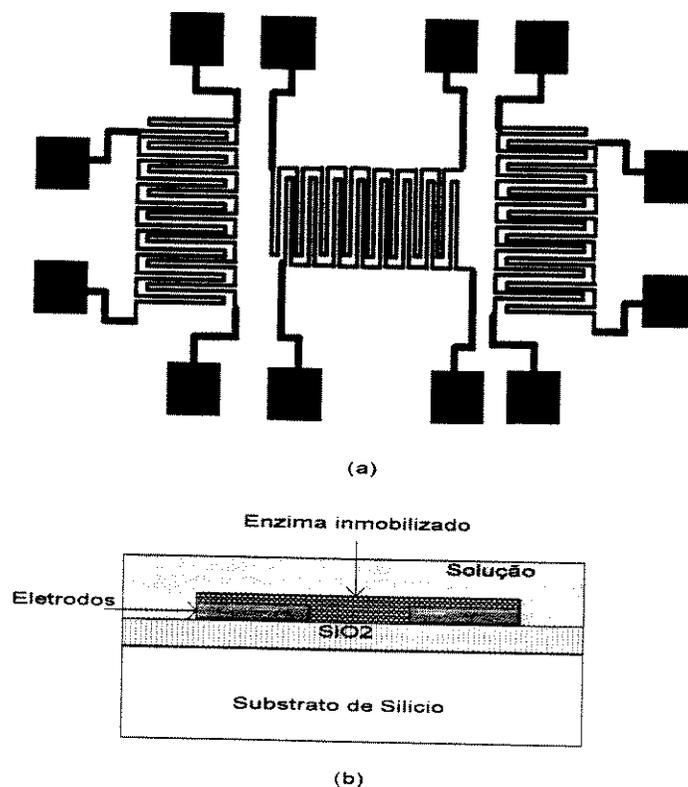


Figura 2.30 Sensor condutimétrico de enzimas a) superfície do microcircuito e b) seção transversal de um par de eletrodos com os enzimas imobilizados [9].

Filmes finos de materiais são fabricados sobre materiais isolantes para se obter os chamados "chemiresistores". Este tipo de sensor é muito simples de fabricar e de

baixo custo. O princípio se caracteriza pela medição das variações da condutividade na camada quimicamente seletiva [7]. Por exemplo, um filme fino de Au (75-400 Å) é usado para obter um “chemiresistor” que responde à adsorção de vapor de Hg [36]. Este filme é evaporado sobre um substrato de vidro ou cerâmica. Os sensores são usualmente conectados em pares numa configuração tipo ponte de Wheatstone, sendo um par de referência [2]. Outros filmes finos de Zn e Ni são usados para a detecção seletiva de NO₂ [37]; também vários polímeros têm sido usados como materiais para “chemiresistores” [38].

O quadro sinótico da figura 2.31 resume este grupo:

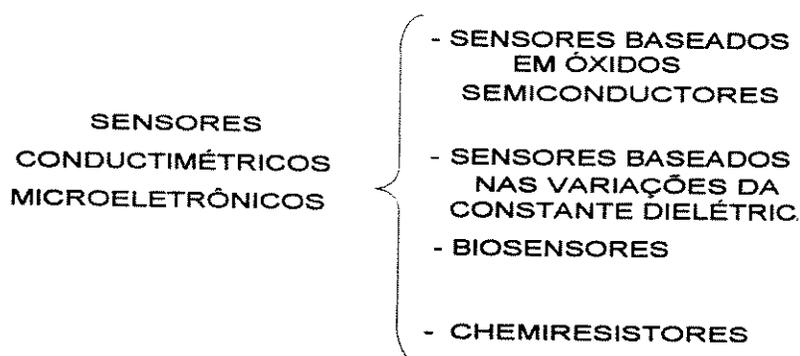


Figura 2.31 Classificação ampla dos sensores condutimétricos microeletrônicos

2.7 SENSORES ELETROQUÍMICOS COULOMÉTRICOS MICROELETRÔNICOS

As primeiras referências a estes dispositivos foram feitas em 1986 por Van der Schoot [39]. Nesse trabalho foi apresentado um dispositivo integrado ("analisador coulométrico") conformado por um arranjo de dez ISFETs nos quais foi depositado um eletrodo metálico ao redor de cada transistor. O sistema coulométrico apresentado serve para realizar rapidamente (milisegundos) titulações coulométricas de ácidos e bases em amostras de solução muito pequenas (microlitros). Em seguida, foi apresentado, pelo mesmo autor, um sensor de pCO₂ baseado no mesmo princípio.

Este sensor é, de fato, um sistema sensor-atuador microeletrônico com uma membrana permeável ao CO₂. Finalmente, foi também apresentado um sensor de enzimas usando este tipo de estrutura com uma membrana contendo um enzima. O pH dentro da membrana pode ser controlado pela continua titulação coulométrica de íons no eletrodo atuador obtendo portanto o pH constante dentro desta. A corrente elétrica requerida depende linearmente com a concentração do substrato que se quer determinar [40]. A figura 2.32 apresenta a referida classificação.

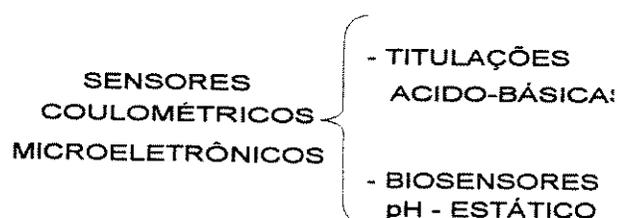


Figura 2.32 Classificação dos sensores coulométricos microeletrônicos

2.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bockris O'M. J. and Reddy A.K.N., "Modern Electrochemistry", Vol.1, Plenum Press, new York, 1970.
- [2] Janata J. "Principles of Chemical Sensors", Plenum Press, New York, 1989
- [3] Sansen W., De Wachter D., Callewaert I., Lambrechts M. and Claes A., "A smart sensor for the voltammetric measurement of oxygen or glucose concentrations", Sensors and Actuators, B1 (1990) 298-302.
- [4] Favennec J. M., "Smart sensors in industry", J. Phys. E. Sci. Instrum., 20(1987) pp. 1087-1090.
- [6] Janata J., Bezegh, A., "Chemical Sensors", American Chemical Society, Vol. 60, No.12. Junio de 1988, pp. 62R-74R.
- [5] Buck R. P., Thompsen C., Melroy O. R., "Ion-selective eletrodes in Analytical Chemistry", Vol. 2 , Plenum Press New York 1980, pp. 175-280.

- [7] Janata J., "Chemical Sensors", American Chemical Society, Vol. 62, No.12. Junio de 1990, pp. 33R-44R.
- [8] Severinghaus J. W. and Bradley A. F. 1958, "Electrodes for pO₂ and pCO₂ determination", J. Appl. Physiol. Vol. 13 p. 515-520.
- [9] R. S. Sethi, "Transducer aspects of biosensors", GEC Journal of research, Vol. 9, No. 2, p. 81-96, 1991
- [10] Eddowes M. J., "Response of an enzyme-modified pH-sensitive ion-selective device: "Analytical solution for the response in the presence of pH buffer", Vol. 11, 1987, p. 265-274.
- [11] Byfield M. P., Abuknesha R. A., "Biochemical aspects of biosensors", GEC Journal of research, Vol. 9, No. 2, 1991.
- [12] Janata J., "Chemical selectivity of field effect transistors", Sensors and actuators, Vol. 12, No 2., p. 121-128.
- [13] Corcoran C. A., and Rechnitz G. A., "Cell-based biosensors", Trends in Biotechnology", Vol. 3, p. 92-96, 1985
- [14] Yao T. and Rechnitz G. A., "Potentiometric biosensor for riboflavin based on the use of aporiboflavin-binding protein", Anal. Chem., Vol. 59, p. 2115-2118, 1987
- [15] Strobel, A. H., Heineman, R. W., "Chemical Instrumentation: A systematic approach", Third edition, John Wiley & Sons, 1989.
- [16] Frew E. J., and Hill O. A., "Electrochemical Biosensors", Analytical Chemistry, Vol. 59, No. 15, August 1, 1987, pp. 933A-944A.
- [17] Semancik S. and Cox, D. F., "Fundamental characterization of clean and gas-dosed tin oxide", Sensors and Actuators, Vol. 12, 1987, pp. 101-106.
- [18] Bergveld P., "Developments of an ion sensitive solid state device for neurophysiological measurements", IEEE Transactions Biomedical Engineering, Vol. BME-17, 1970, p. 70-71.
- [19] Van der Berg A., "Ion sensors based on ISFETs with synthetic ionophores", Tese de Doutorado, 1988, Twente University, The Netherlands.

- [20] Sibbald A., Whalley P., D. and Covington A., K., "A miniaturized flow-through cell with a four - function CHEMFET integrated circuit for simultaneous measurements of potassium, hydrogen, calcium and sodium ions", *Anal. Chim. Acta*, 159, 1984, p. 47-62.
- [21] Igarashi I., Ito T., Taguchi T., Tabata O. and Inagaki H., "Multiple Ion Sensor Array", *Sensors and Actuators*, B1, 1990, p. 8-11.
- [22] Caras D. S., Janata J., "Penicillin sensitive field effect transistor", *Anal. Chem.*, Vol. 57, 1985, p. 1924-1925
- [23] Miyahara Y., Moriizumi T., and Ichimura, K., "Integrated enzyme FETs for simultaneous detection of urea and glucose", *Sensors and Actuators*, V. 9, 1985, p.1-10.
- [24] Miyahara, Y., Matsu, F. and Moriizumi T., "Micro-enzyme sensors using semiconductor and enzyme-immobilization techniques". Proceedings of the international meeting on chemical sensors, Fukuoka, Japan, September 19-22, 1983, pp. 513-518.
- [25] Hanazato, Y., Nakako, M., Shiono, S. and Maeda, M., "Integrated Multi-biosensors based on an Ion-Sensitive-Field-Effect Transistor using photolithographic techniques", *IEEE Transactions on electron devices*, Vol. 36, No. 7, July 1989, pp. 1303-1310.
- [26] Janata J., Huber R. J., in "Ion selective electrodes in Analytical Chemistry", editado por H. Freiser, Vol. 2, 1980, p.107
- [27] Lundstrom I. and Svensson C., "Gas-sensitive metal gate semiconductor devices", in: *Solid state Chemical Sensors* (Janata J., and Huber R. J., eds), Academic Press, New York, 1985.
- [28] Miyahara Y., Tsukada K. and Miyagi H., "Proceedings 6th Sensor Symp. (Japan), The Institute of Electrical Engineers of Japan, 1986, p.261.
- [29] Buttner J.W., Jordan Maclay G. and Stetter J. R. "An integrated Amperometric Microsensor", *Sensors and Actuators*, B1, Proceedings of the 5th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators and Eurosensors III, June 25-30, 1989, Montreux, Switzerland Part I, pp. 303-307.

- [30] Turner R. F. B., Harrison D.J. and Baltes H., "A CMOS potentiostat for amperometric chemical sensors", IEEE Journal of solid state circuits, Vol., SC-22, No. 3, pp. 473-478, 1987.
- [31] Frew E. J. , Allen H. and Hill O., "Electrochemical Biosensors", Analytical Chemistry, Vol. 59, No. 15, August 1, 1987, p. 933A-944A.
- [32] Yon-hin B.F.Y., Sethi R.S. and Lowe C.R, "Multianalyte microelectronic biosensors", Sensors and Actuators, B1, pp. 550-554, 1990.
- [33] Niwa O., Morita M. and Tabei H., "Electrochemical behavior of reversible redox species at interdigitated array electrodes with different geometries: Consideration of redox cycling and collection efficiency", Anal. Chem. 62, pp. 447-452, 1990.
- [34] Dibbern U., "A substrate for thin film gas sensors in Microelectronic Technology", Sensors and Actuators B., Vol. 2, pp. 63-70, 1990.
- [35] Kulwicki M. Bernard., "Humidity sensors", J. Am. Ceram. Soc. 74 (4), pp. 697-708, 1991.
- [36] J. J. McNerney, P. R. Buseck, and R. C. Hanson, Science 178, 1972.
- [37] Bartlett P. N, Gardner J. W., Whitaker R. G., Sensors and Actuators, A 1990, A23, 911-914.
- [38] W. J. Feast., "Conducting polymers", chapter 4 of Chemical Sensors edited by T.E. Edmonds, Departement of Chemistry, Loughborough, UK. 1988.
- [39] Van der Schoot B. "Coulometric Sensors", Integration of a chemical sensor-actuator system, PhD thesis, 1986, Twente University, The Netherlands.
- [40] Van der Schoot B, Voorthuyzen J. A., and Bergveld P., "The pH-static enzyme sensor: design of the pH control system, Sensors and Actuators, B1 (1990), pp. 279-283.

CAPÍTULO 3

3 SISTEMA DE MEDIÇÃO BASEADO EM SENSORES COULOMÉTRICOS INTEGRADOS PARA DETERMINAR ÁCIDOS E BASES EM SOLUÇÕES AQUOSAS

3.1 INTRODUÇÃO

3.2 TITULAÇÕES VOLUMÉTRICAS

3.2.1 Descrição do cálculo teórico de uma curva de titulação (caso das reações ácido-básicas)

3.2.2 Resultados experimentais da titulação volumétrica de 2.0 ml de HAc 0.2N dissolvidos em 50 ml de KNO₃ 0.1N, usando incrementos de 0.25ml de NaOH 0.1N no início da titulação e de 0.05 ml perto do ponto de equivalência

3.3 TITULAÇÕES COULOMÉTRICAS

3.4 DESCRIÇÃO GLOBAL DO SISTEMA DE MEDIÇÃO PROPOSTO

3.5 CONSIDERAÇÕES AO PROJETO DO SENSOR COULOMÉTRICO INTEGRADO

3.5.1 Mecanismo de operação associado ao sensor coulométrico

3.5.2 Aspectos importantes para o projeto do sensor coulométrico

3.5.3 Circuito eletrônico para o processamento do sinal analógico (curva de titulação)

3.5.3.1 Descrição dos seguidores de tensão de fonte e dreno

3.5.3.2. Etapa diferencial

3.5.3.3. Obtenção da primeira e segunda derivadas da curva de titulação

3.5.3.4 Obtenção do tempo de titulação em forma digital

3.5.3.5 Circuito digital para mostrar em "display" o tempo de titulação

3.5.4 Fonte de corrente

3.5.5 Circuito de controle

3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3 SISTEMA DE MEDIÇÃO BASEADO EM SENSORES COULOMÉTRICOS INTEGRADOS PARA DETERMINAR ÁCIDOS E BASES EM SOLUÇÕES AQUOSAS.

3.1 INTRODUÇÃO

O objetivo de uma análise química é a determinação qualitativa e/ou quantitativa das espécies que compõem a amostra em questão. Para realizar estas ditas determinações são geralmente usados métodos analíticos, classificados de acordo com a propriedade física (peso, volume, radiação, potencial elétrico, condutância, corrente elétrica, quantidade de eletricidade equivalente com a espécie química, calor, etc) na qual é baseada a medida [1]. A escolha de um método analítico para fazer uma análise química depende, entre outros, do tempo gasto na medida e da qualidade dos resultados.

A coulometria é um método analítico baseado na medida da carga elétrica (coulombs) necessária para converter a espécie que se deseja determinar ("analyte") em um estado químico diferente [1]. Este método consiste na aplicação de uma corrente elétrica constante através de dois eletrodos, a qual provoca a geração eletrolítica do reagente necessário para realizar uma titulação. Uma titulação é um processo de Química Analítica usado para determinar a quantidade de uma substância (por exemplo, ácidos e bases) através da adição controlada de uma outra substância chamada reagente [1]. No caso de titulações volumétricas, o reagente é uma "solução padrão", e para o caso de titulações coulométricas ácido-básicas, o reagente corresponde a íons H^+ ou OH^- gerados pela eletrólise de água os quais neutralizam o estado básico ou ácido da solução respectivamente. A quantidade de carga elétrica requerida para atingir o ponto final da titulação coulométrica é calculada a partir da magnitude de corrente usada e o tempo de sua passagem pelos eletrodos, conhecido também como tempo da titulação. O tempo da titulação pode ser obtido a partir da

curva de titulação. Uma curva de titulação é um gráfico que ilustra as variações da concentração da espécie que se deseja determinar em função do reagente adicionado. A figura 1 apresenta uma curva de titulação coulométrica típica.

Este método analítico possui a vantagem de derivar a constante de proporcionalidade entre a quantidade medida (tempo de titulação) e a quantidade da espécie que se deseja determinar a partir de constantes físicas conhecidas e, portanto, não é necessário um processo de calibração [1], conforme a equação 3.1.

$$C = \frac{I * t}{F * A * x} \quad (3.1)$$

Onde C é a concentração da espécie que se deseja determinar, I é a magnitude da corrente fluindo através da célula eletroquímica, t o tempo da titulação, F : a constante de Faraday (96.487 mol/equiv.), A a área do eletrodo gerador e x a espessura da altura volumétrica de solução envolvida na titulação.

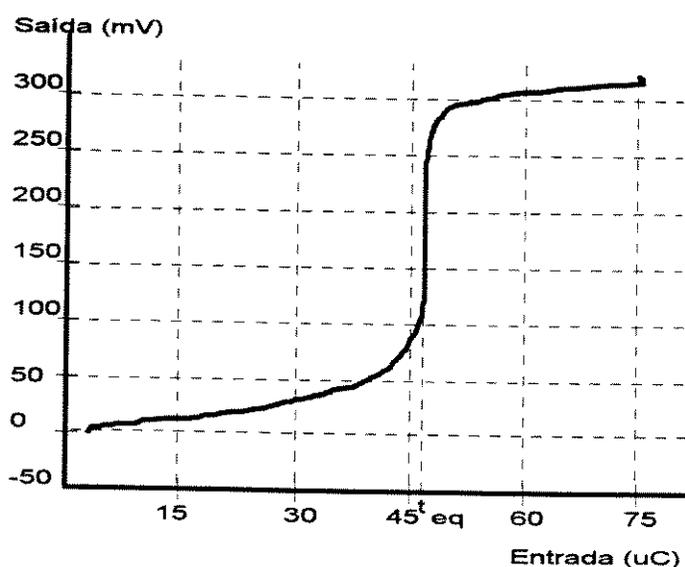


Figura 3.1. Curva de titulação coulométrica típica. As variações da concentração da espécie que se deseja determinar são expressas como variações da tensão de saída, e a adição do reagente é expressa em microcoulombs (μC); o ponto de equivalência é caracterizado por uma variação abrupta da tensão de saída, e o tempo necessário para atingir essa equivalência é indicado na figura como t_{eq} .

A introdução da microeletrônica no desenvolvimento de microsensores para análise química tem sido fundamental para o aparecimento de novas microestruturas. No capítulo 2 foram apresentadas e classificadas algumas dessas microestruturas. A classificação apresentada permite dar uma visão global sobre a evolução dos sensores eletroquímicos convencionais para sensores eletroquímicos integrados monolíticos. Um exemplo dessa evolução é o sensor coulométrico apresentado por Van der Schoot [3], o qual consiste da integração de dez ISFETs, cada um deles com um eletrodo metálico evaporado sob o mesmo substrato ao redor da porta do ISFET. O arranjo de sensores coulométricos foi construído numa cavidade de silício, selada na parte superior para definir a camada de solução onde irá se realizar a titulação; constituindo o que Van der Schoot chamou de sistema sensor-atuador (ver figura 3.2). Nesse trabalho foi demonstrado que o novo dispositivo é bastante promissor para a determinação de ácidos e bases em soluções, oferecendo precisão e velocidade de resposta. Todas estas características inerentes ao sensor são devidas principalmente ao ISFET, o qual tem um tempo de resposta da ordem de milisegundos [4].

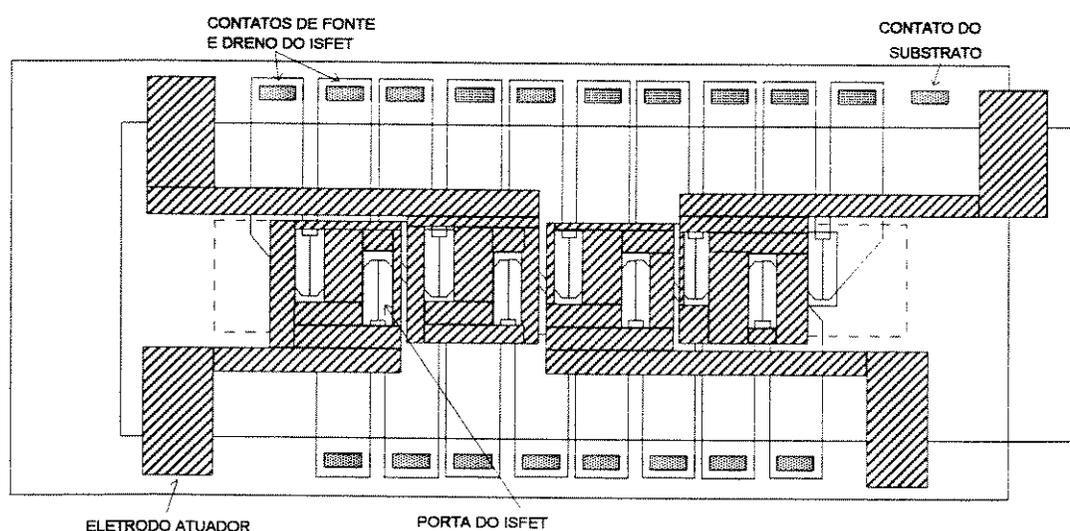


Figura 3.2 Chip Analisador coulométrico apresentado por Van der Schoot [2]

Neste capítulo será apresentada a combinação de um circuito eletrônico externo e dois microsensores coulométricos fabricados com um processo de fabricação

padrão de ISFETs. O sistema total pode detectar e mostrar em display o tempo da titulação registrado pelo microsensor coulométrico com bastante precisão, permitindo a determinação de ácidos e bases dissolvidos em soluções aquosas. O trabalho consiste no projeto e fabricação dos microsensors coulométricos, assim como o desenvolvimento dos circuitos eletrônicos para geração dos pulsos de corrente e para obtenção do tempo de titulação a partir da curva de titulação. Ênfase será dada ao estudo dos fenômenos eletroquímicos presentes, particularmente nos eletrodos e no modelamento do comportamento do microsensor.

Inicialmente foram realizadas algumas experiências em Química Analítica usando o método clássico volumétrico para a detecção de ácidos e bases em soluções aquosas, ressaltando-se as dificuldades apresentadas por este método. Em seguida comparou-se, através de definições e características, este método e o método coulométrico (o método utilizado neste trabalho). Depois, descreveu-se globalmente o sistema de medição e, com mais detalhes, o princípio de operação do microsensor coulométrico. Posteriormente, foram tecidas algumas considerações sobre o projeto deste sensor. Por fim, foram apresentados os circuitos para o processamento do sinal analógico, sua conversão para o domínio digital.

3.2 TITULAÇÕES VOLUMÉTRICAS

Uma titulação volumétrica é um tipo de análise química quantitativa baseada na medida do volume de uma "solução padrão" de concentração conhecida adicionada passo a passo, até que reaja totalmente com a substância que está sendo determinada [1]. Esta quantidade de "solução padrão" adicionada é quimicamente equivalente à espécie que se quer determinar e esta condição é atingida no chamado ponto de equivalência. O ponto de equivalência numa titulação é um conceito teórico e sua localização pode ser estimada observando-se as mudanças associadas à equivalência [1]. O método geralmente utilizado para detectar o ponto de equivalência numa análise

volumétrica envolve o uso de uma solução indicadora que exibe uma variação de cor como resultado de elevadas variações de concentração, as quais acontecem perto do ponto de equivalência. Para efeito prático, este tipo de análise volumétrica é dividida em quatro categorias, segundo o tipo de reação resultante: a) reações de precipitação; b) reações de formação de complexos; c) reações ácido-básicas ou de neutralização e d) reações de oxidação-redução [1]. Neste trabalho estaremos ocupados com as reações de neutralização, para a determinação de ácidos e bases dissolvidos em soluções. Portanto, a seguir será descrito o cálculo teórico de uma curva de titulação para o caso das reações ácido-básicas.

3.2.1 Descrição do cálculo teórico de uma curva de titulação (caso das reações ácido-básicas)

A derivação analítica de uma curva de titulação para uma titulação volumétrica (pH vs. quantidade de reagente adicionado) tem quatro situações distintas:

I. Inicialmente a solução contém somente o ácido, portanto, o pH da solução é calculado a partir da concentração da espécie que se quer determinar.

II. Na medida em que se adiciona quantidades conhecidas de reagente (sem atingir a condição de equivalência química), a solução adquire característica de "buffer" e o pH em cada incremento pode ser calculado a partir da concentração do produto (ácido + reagente) e do ácido residual.

III. A terceira etapa corresponde ao ponto de equivalência química; logo, a solução contém o conjugado do ácido que está sendo titulado; e o pH é calculado a partir deste produto.

IV. Finalmente, incrementos além do ponto de equivalência fazem com que o excesso de reagente determine um caráter básico na solução. O pH, ou melhor ainda, o pOH é calculado a partir do caráter básico da solução dado pela adição de reagente.

É importante definir previamente alguns termos que serão utilizados no cálculo de uma curva de titulação: as unidades de peso geralmente usadas em cálculos volumétricos são o peso miliequivalente ("milliequivalent weight") e o "peso equivalente" ("equivalent weight"). O "peso equivalente" de uma substância participante numa reação de neutralização é aquele peso da substância que contribui ou reage com o peso correspondente a um mol da espécie contendo o íon hidrogênio na reação [3]. O "peso miliequivalente" é 1/1000 do "peso equivalente".

A concentração normal N de uma substância corresponde ao número de miliequivalentes de soluto dissolvido em 1 ml de solução, ou o número de equivalentes dissolvidos em um litro de solução. Assim, uma solução de 0.2N de nitrato de prata contém 0,2 miliequivalentes (meq) desta substância em cada mililitro da solução [1].

Em seguida, é realizado o cálculo teórico de uma titulação volumétrica para obter a curva de titulação quando 2.0 ml de ácido acético (HAc) 0.2N dissolvidos em 50 ml de KNO₃ 0.1N são titulados pela repetida adição de 0.25 ml de NaOH 0.1N. Este cálculo teórico é demonstrado experimentalmente para comparação dos resultados.

I Cálculo do pH inicial

A partir da dissociação do ácido acético é possível calcular o pH da solução. O equilíbrio estabelecido quando o ácido acético (HAc) é dissolvido em água pode ser escrito segundo a equação 3.2:



onde K_a é a constante de dissociação do HAc, a qual deve ser conhecida. Deste equilíbrio temos que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{Ac}^-]$$

assim, resolvendo a equação 3.2 e considerando a aproximação anterior obtemos:

$$\text{pH} = -\log (K_a [\text{HAc}])^{1/2}; \quad K_a = 1.75 \times 10^{-5} [1]$$

Podemos calcular a concentração normal de ácido acético da solução:

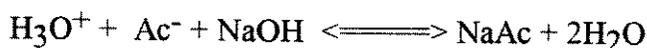
$$[\text{HAc}] = (0.2 \text{ meq/ml})(2.0\text{ml}/52\text{ml}) = 0.007692 \text{ meq/ml}$$

Como consequência da equação 3.2 chega-se ao valor do pH inicial da solução:

$$\text{pH} = 3.43$$

II Cálculo do pH de cada solução "buffer" ao se incrementar repetidamente quantidades conhecidas de reagente NaOH 0.1N.

Adicionando 0.5 ml de NaOH 0.1N, obtemos a seguinte situação:



Isto significa que uma certa quantidade de H_3O^+ , correspondente ao volume de NaOH adicionado, é consumida e o pH final vai depender, a partir deste momento, do produto Ac^-Na^+ (acetato de sódio) e do ácido residual.

O número total de miliequivalentes de HAc presente na solução é de:

$$(0.2 \text{ meq/ml})(2.0\text{ml}) = 0.4 \text{ meq.}$$

O número de miliequivalentes de NaOH adicionado na solução é de:

$$(0.1 \text{ meq/ml})(0.5\text{ml}) = 0.05 \text{ meq.}$$

Considerando a reação que toma lugar na solução, cada íon de Na corresponde a um íon acetato (Ac^-); portanto, a quantidade de miliequivalentes residual de HAc pode ser calculado pela diferença entre o número total de miliequivalentes de HAc e o número de miliequivalentes de NaOH adicionado, isto é, 0.35 meq.

Assim, a concentração do ácido acético é:

$$[\text{HAc}] = (0.35 \text{ meq}/52.5\text{ml}) = 0.066 \text{ meq/ml};$$

enquanto a concentração do produto é:

$$[\text{NaAc}] = (0.05 \text{ meq}/52\text{ml}) = 9.523\text{e-}4 \text{ meq/ml};$$

portanto, a partir da equação 3.2 obtemos:

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log ([\text{HAc}]/[\text{Ac}^-]);$$

substituindo os respectivos valores acima calculados de $[\text{HAc}]$ e $[\text{Ac}^-]$, o pH da solução é:

$$\text{pH} = 3.915.$$

Do mesmo modo os outros valores de pH podem ser calculados, sem que se atinja a condição de equivalência química (ver tabela #3.1).

III Ponto de equivalência.

No ponto de equivalência, o ácido acético é totalmente convertido a $\text{Ac}^- \text{Na}^+$ (acetato de sódio) e a solução é, portanto, similar a uma outra obtida por dissolução da base em água:



onde K_b é a constante de dissociação da base.

Nesta situação o ponto de equivalência é indicado por:

$$[\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$$

Assim, para o cálculo do pOH é necessário introduzir o equilíbrio descrito pela dissociação da molécula da água:



onde K_w é chamada constante do produto-iônico para a água. A 25°C o valor numérico desta constante é $1 \text{e-}14 \text{ moles}^2/\text{litro}^2$ [1].

A partir das equações 3.2, 3.3 e 3.4, obtém-se o valor de K_b :

$$K_b = K_w / K_a = 5.714 \text{e-}10;$$

assim, usando as equações 3.3 e 3.4 no ponto de equivalência obtemos:

$$\text{pH} = 14 - (-\log (\text{Kb}[\text{Ac}^-])^{1/2});$$

sendo $[\text{Ac}^-] = 0.1 \text{ meq/ml} (4.0 \text{ ml}/56\text{ml}) = 0.0071 \text{ meq/ml}$; logo, o pH no ponto de equivalência é:

$$\text{pH} = 8.304$$

IV Excesso do reagente

Esta situação é atingida quando o volume total adicionado de NaOH alcança um valor superior a 4.0 ml (quantidade inicial de HAc dissolvida na solução) - no experimento e no cálculo esta situação é testada usando-se 4.05 ml de NaOH. Os íons hidroxilos, que agora são os responsáveis pelo caráter básico da solução, são originados de duas maneiras: pelo excesso de hidróxido de Na adicionado e pelo equilíbrio entre o íon acetato e água (equação 3.3). A contribuição do último é muito pequena, sendo desprezível porque o excesso de NaOH impede a dita reação [1], assim:

$$\text{pH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]);$$

onde a concentração de íons hidroxilos é dada por:

$$[\text{OH}^-] = (4.05\text{ml} * 0.1 \text{ meq/ml} - 2\text{ml} * 0.2 \text{ meq/ml})/56.05\text{ml} = 8.92\text{e-}5;$$

portanto o pH da solução é:

$$\text{pH} = 9.95.$$

Incrementos adicionais de NaOH produziram outros valores de pH, os quais são calculados da mesma forma (ver tabela #3.1).

Tabela #3.1

Cálculos teóricos de uma titulação volumétrica de 2.0 ml de HAc 0.2N dissolvidos em 50 ml de KNO3 0.1N. Foram usados incrementos de 0.25ml de NaOH 0.1N no início da titulação e de 0.05 ml perto do ponto de equivalência.

Volume de NaOH adicionado em ml	pH	$\partial(\text{pH})/\partial V$
0.00	3.43	
0.50	3.91	0.96
0.75	4.11	0.80
1.00	4.27	0.64
1.25	4.41	0.56
1.50	4.53	0.48
1.75	4.64	0.44
2.00	4.75	0.44
2.25	4.86	0.44
2.50	4.97	0.44
2.75	5.09	0.48
3.00	5.23	0.56
3.25	5.39	0.64
3.50	5.60	0.84
3.75	5.93	1.32
3.80	6.03	2.00
3.85	6.16	2.60
3.90	6.34	3.60
3.95	6.65	6.20
4.00	8.30	33.00
4.05	9.95	33.00
4.10	10.25	6.00
4.15	10.42	3.40
4.20	10.55	2.60
4.25	10.64	1.80
4.30	10.72	1.60
4.35	10.79	1.40

3.2.2 Resultados experimentais da titulação volumétrica de 2.0 ml de HAc 0.2N dissolvidos em 50 ml de KNO₃ 0.1N, usando incrementos de 0.25ml de NaOH 0.1N no início da titulação e de 0.05 ml perto do ponto de equivalência

O experimento foi realizado com o arranjo mostrado na figura 3.3 e os resultados apresentados na tabela # 3.2.

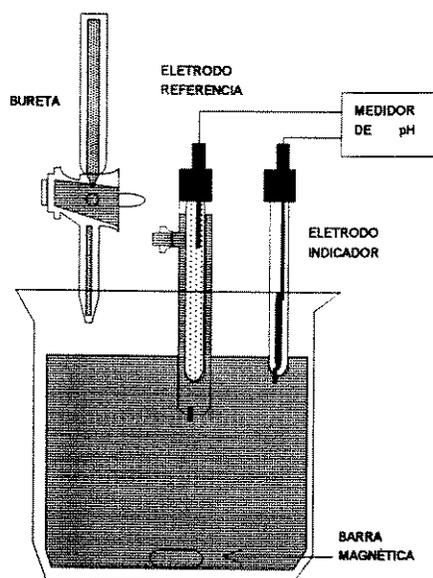


Figura 3.3 Arranjo de medida para realizar a titulação volumétrica

A figura 3.4 corresponde às curvas de titulação teórica e experimental e a figura 3.5 corresponde as primeiras derivadas das curvas de titulação teórica e experimental. Estas derivadas são utilizadas para mostrar a variação abrupta no ponto de equivalência da curva de titulação. Pode-se observar nestes gráficos uma diferença de aproximadamente 5% de erro entre os valores teóricos e os valores experimentais. As prováveis fontes de erro durante os experimentos são: qualidade das "soluções buffer" usadas na calibração, adição da quantidade de NaOH e temperatura, entre outros. Todos estes inconvenientes podem ser minimizados para serem realizadas titulações volumétricas com alta precisão; porém, o tempo gasto para se obter a curva de titulação é bastante longo.

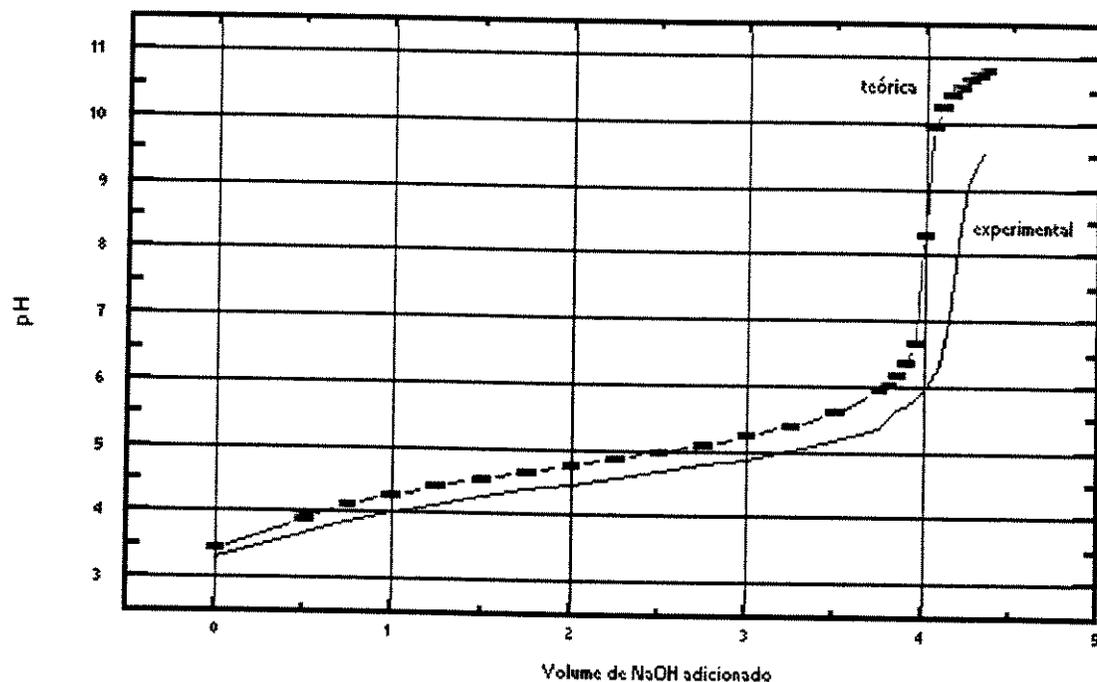


Figura 3.4. Curvas de titulação teórica e experimental da titulação volumétrica de 2.0 ml de HAc 0.2N dissolvidos em 50 ml de KNO₃ 0.1N usando-se incrementos de 0.25ml de NaOH 0.1N no início da titulação e de 0.05 ml perto do ponto de equivalência.

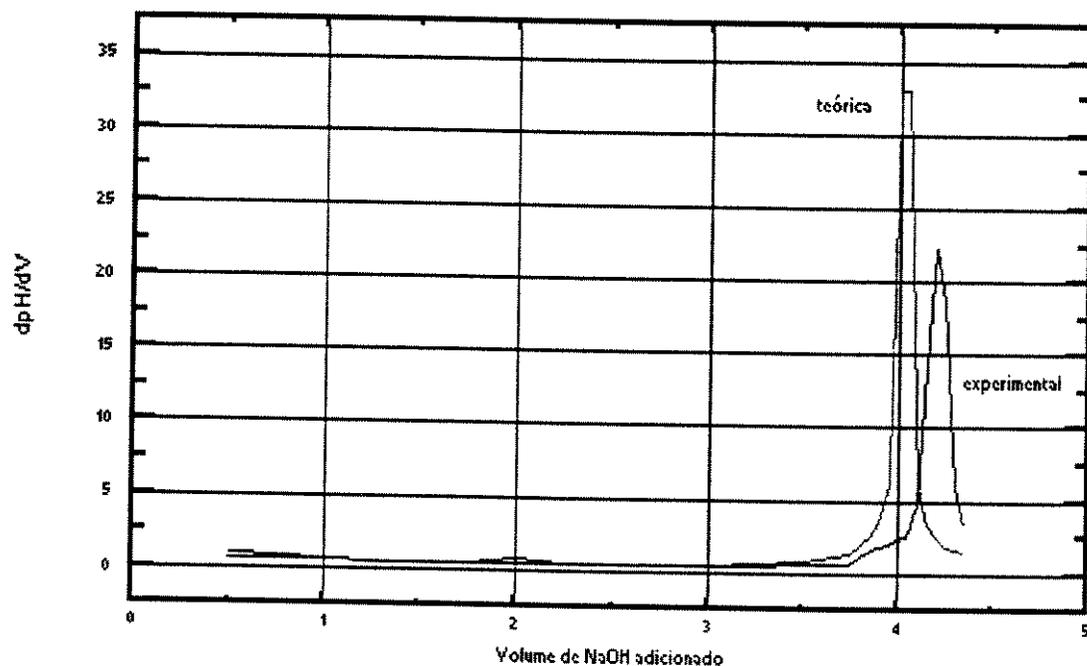


Figura 3.5. Primeira derivada das curvas de titulação teórica e experimental correspondentes à figura anterior.

Tabela #3.2

Resultados experimentais da titulação volumétrica de 2.0 ml de HAc 0.2N dissolvidos em 50 ml de KNO₃ 0.1N usando-se incrementos de 0.25ml de NaOH 0.1N no início da titulação e de 0.05 ml perto do ponto de equivalência.

Volume de NaOH adicionado em ml	pH	$\partial(\text{pH})/\partial V$
0.00	3.31	
0.50	3.68	0.74
0.75	3.86	0.72
1.00	4.02	0.64
1.25	4.13	0.44
1.50	4.27	0.56
1.75	4.38	0.44
2.00	4.48	0.84
2.25	4.58	0.40
2.50	4.68	0.40
2.75	4.79	0.44
3.00	4.89	0.40
3.25	5.02	0.52
3.50	5.18	0.64
3.75	5.36	0.72
4.00	5.97	2.44
4.05	6.10	2.60
4.10	6.34	4.80
4.15	7.05	14.20
4.20	8.16	22.20
4.25	9.09	18.60
4.30	9.40	6.20
4.35	9.57	3.40

3.3 TITULAÇÕES COULOMÉTRICAS

Uma titulação coulométrica é um método de análise química baseado na proporcionalidade direta entre quantidade de carga e quantidade de oxidação e redução que ocorre devido à passagem de uma corrente elétrica através de uma célula eletroquímica. Esta técnica usa um valor predeterminado de corrente elétrica através de dois eletrodos para produzir eletroliticamente o reagente necessário para converter a espécie que se deseja determinar em um estado químico diferente. Assim, a quantidade de carga requerida para atingir o ponto final da titulação é calculada a partir da magnitude da corrente em ampères e o tempo de sua passagem em segundos (ver equação 3.1) [1].

Como pressuposto fundamental deste método coulométrico, as espécies determinadas devem reagir com 100% de eficiência da corrente elétrica. Isto quer dizer que cada Faraday de carga elétrica deve promover uma variação química correspondente a um equivalente da substância que se deseja determinar [1].

Os componentes básicos para realizar uma titulação coulométrica são mostrados na figura 3.6. Ali descreve-se uma fonte de corrente constante, um temporizador elétrico, um interruptor que simultaneamente ativa a parada do relógio do temporizador e o gerador do circuito, e um dispositivo para medir corrente. Para detectar o ponto de equivalência química é geralmente usada a obtenção da primeira e segunda derivada da curva de titulação.

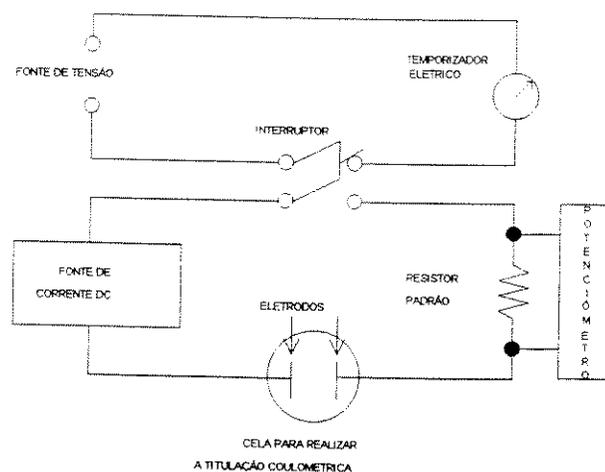


Figura 3.6 Diagrama esquemático de um arranjo típico para se realizar titulações coulométricas [1].

Uma célula típica para realizar uma titulação coulométrica é mostrada na figura 3.7. Esta consiste de dois eletrodos: o eletrodo gerador e um contraeletrodo. Os produtos formados no contraeletrodo frequentemente são fonte de interferência, embora este tipo de dificuldade seja resolvida isolando o contraeletrodo através de algum meio poroso.

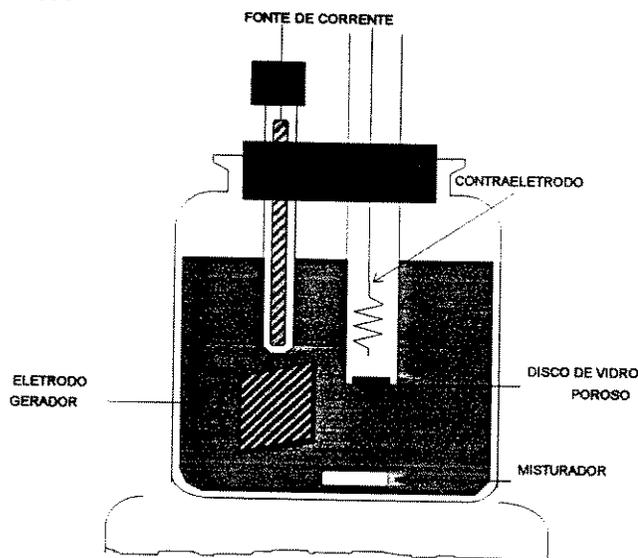


Figura 3.7 Célula típica para realizar uma titulação coulométrica.

As titulações coulométricas apresentam algumas vantagens reais em comparação com os processos volumétricos clássicos [1]:

- eliminação dos problemas associados com a preparação, padronização e estoque de soluções padrão (reagentes):
- determinação de pequenas quantidades da espécie de interesse (alta sensibilidade)
- facilidade de automação do sistema de medição.

Resumindo, pode-se dizer que as medidas tempo-corrente requeridas numa titulação coulométrica apresentam algumas vantagens em relação às medidas de volume-normalidade de um análise volumétrica clássica, particularmente quando pequenas quantidades de reagentes são requeridas. Porém, a precisão de uma titulação não é limitada por essas vantagens senão pela maneira como é obtido o ponto final da titulação; nesse sentido os dois procedimentos são equivalentes.

3.4 DESCRIÇÃO GLOBAL DO SISTEMA DE MEDIÇÃO PROPOSTO

A figura 3.8 apresenta um diagrama de blocos do sistema desenvolvido. O sistema total consiste de duas partes principais: um arranjo diferencial usando dois microsensores coulométricos, e um circuito eletrônico simples que realiza duas funções básicas:

- processa os sinais analógicos gerados pelos microsensores através de várias etapas: etapa de amplificação diferencial, etapa que realiza o cálculo da primeira e segunda derivadas da curva de titulação, etapa para obtenção do tempo de titulação em forma digital, contadores, manejadores ("drives") e "display";
- proporciona pulsos de corrente de magnitude variável para realizar uma titulação coulométrica (fonte de corrente e circuito lógico de controle).

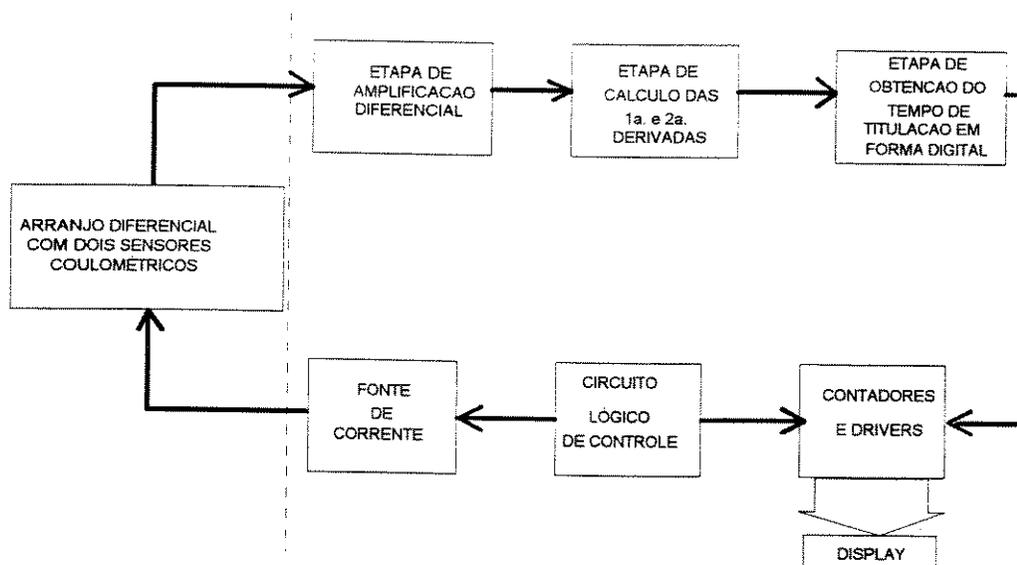


Figura 3.8. Diagrama de blocos do sistema de medição para determinação de ácidos e bases em soluções aquosas

A figura 3.9a apresenta uma seção transversal do microsensor coulométrico proposto. O dispositivo consiste de um ISFET canal N tipo depleção, com porta de Ta_2O_5 sobre o qual um eletrodo de Ag/Au/Ti é depositado ao redor da porta. Este eletrodo pode operar como atuador (também é chamado eletrodo gerador) ou eventualmente como eletrodo de referência. O símbolo elétrico adotado para o sensor coulométrico é apresentado na figura 3.9b. Uma camada de “polyimide” é usada para passivar o dispositivo e para definir a área do eletrodo metálico em contato com a solução. O encapsulamento é realizado manualmente com resina epóxi.

O sensor coulométrico foi projetado e fabricado com um processo de fabricação padrão para ISFETs [5,9] modificado para construir o eletrodo gerador por meio de uma camada de Ti/Ag/Au ao redor da porta do ISFET, ver figura 3.9b. O sensor foi realizado num chip de silício de $3 \times 4 \text{ mm}^2$. O eletrodo gerador foi feito a partir de um filme de Au de aproximadamente 0.6 micrometros de espessura, evaporado sobre uma dupla camada de Ag e Ti, a qual é usada para proteção do ISFET e para melhor aderência do filme sobre o óxido, respectivamente. O processo

de fabricação do micros sensor coulométrico é apresentado com maiores detalhes no capítulo 5.

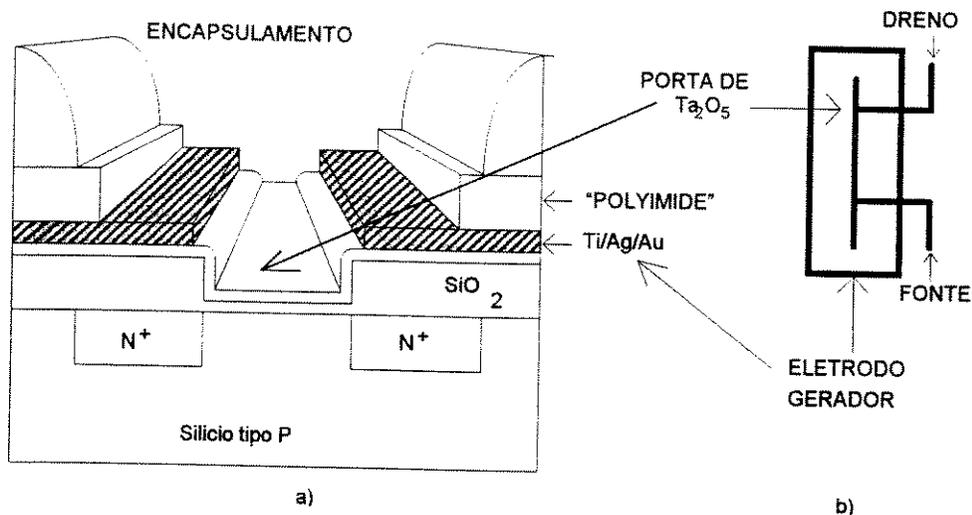


Figura 3.9 a) Seção transversal do micros sensor coulométrico; b) símbolo elétrico adotado para o sensor coulométrico.

A figura 3.10 apresenta um diagrama esquemático do arranjo diferencial proposto. O arranjo consiste de dois sensores coulométricos e um contraeletrodo externo. As titulações coulométricas são realizadas entre o eletrodo gerador de um dos micros sensores coulométricos e o contraeletrodo externo. O ISFET correspondente ao eletrodo gerador (ISFET indicador) detecta as mudanças de pH local produzidos pela titulação coulométrica. O segundo ISFET (ISFET de referência) é colocado em outro lugar da solução para medir o pH desta, sendo possível realizar medidas diferenciais de pH. Os dois ISFETs compartilham um eletrodo de referência; neste caso, é aproveitado o eletrodo gerador do ISFET de referência, o qual não é usado com propósitos coulométricos. Este tipo de eletrodo de referência (metal inerte) é chamado de quase-referência e é comumente utilizado neste tipo de medida, sendo que qualquer instabilidade no potencial deste eletrodo é eliminada com a configuração diferencial porque é detectada pelos dois ISFETs [6].

O circuito de condicionamento do sinal de saída dos ISFETs consiste das seguintes etapas:

- uma etapa de amplificação diferencial composta por dois seguidores de fonte e dreno para cada uma das saídas dos ISFETs, seguidas de um amplificador diferencial cuja saída corresponde à curva de titulação;
- uma etapa de amplificação que realiza o cálculo da primeira e segunda derivadas da curva de titulação;
- uma etapa para obtenção do tempo de titulação em forma digital composta por um Schmitt trigger e um flipflop;
- uma etapa digital para mostrar em "display" o valor do tempo de titulação.

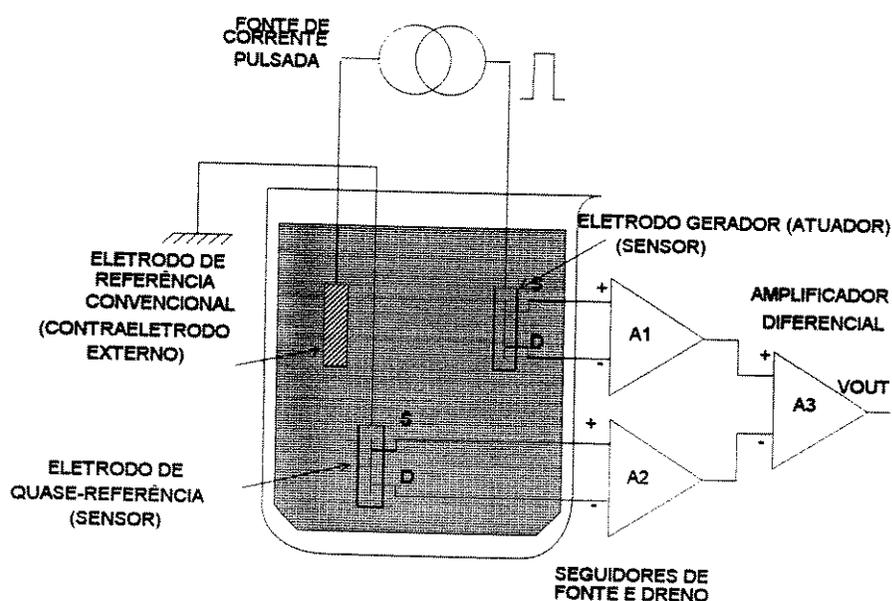


Figura 3.10 Diagrama esquemático do arranjo de medida diferencial dos sensores coulométricos.

A segunda parte do sistema corresponde a uma fonte de corrente muito simples constituída por um transistor bipolar configurado apropriadamente com sua respectiva lógica de controle, a qual permite a aplicação de pulsos coulométricos com diferente polaridade e magnitude, que servem para realizar titulações coulométricas nos dois sentidos ("forward and backward titrations").

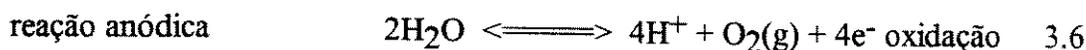
3.5 CONSIDERAÇÕES PARA O PROJETO DO SENSOR COULOMÉTRICO

3.5.1 Mecanismo de operação associado ao sensor coulométrico

A descrição do mecanismo de operação é baseada nas seguintes hipóteses:

- considera-se a inexistência de movimento na solução que altere a livre difusão durante a titulação.
- considera-se a transferência de massa (difusão) somente em sentido perpendicular ao eletrodo gerador, o qual é considerado um eletrodo planar infinitamente grande.
- considera-se que a transferência de massa, como resultado da migração, é evitada pela adição de uma concentração suficientemente grande de um eletrólito de suporte.

O mecanismo de operação do sensor coulométrico é baseado na passagem de um pulso de corrente através do eletrodo gerador, da solução e do contraeletrodo externo. Como consequência da aplicação do dito pulso produz-se eletrólise da água em cada um dos eletrodos, gerando íons H^+ e OH^- no ânodo e cátodo respectivamente, segundo as seguintes reações químicas:



Durante a titulação coulométrica do ácido acético (HAc), por exemplo, ou seja, depois da aplicação do pulso de corrente, começa a geração de íons OH^- e H^+ nos dois eletrodos, sendo descritas várias etapas, como é mostrado na figura 3.11:

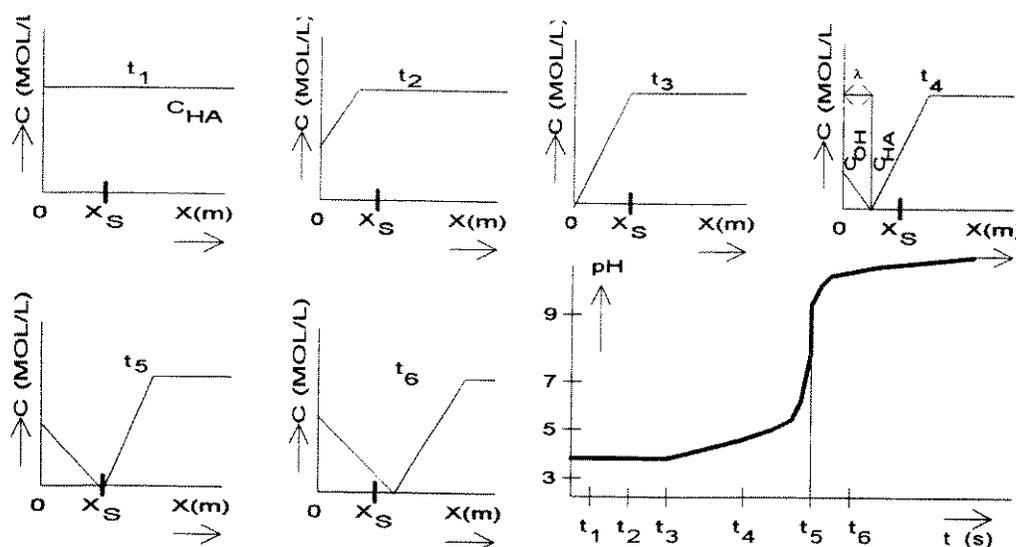


Figura 3.11 Perfil de concentração no eletrodo gerador em seis momentos consecutivos, e variação do pH em x_s ($x_s \equiv$ posição da porta do ISFET com relação ao eletrodo atuador - ver figura 3.13b) [7].

- t_1 : neste momento o interruptor do pulso de corrente é acionado, a concentração na solução é ainda homogênea e igual a C_{HAc} no corpo da solução.
- t_2 : neste momento está ocorrendo uma rápida dissociação de HAc no eletrodo gerador e um rápido estabelecimento do equilíbrio da água, resultando numa depleção do HAc no eletrodo gerador.
- t_3 : justamente neste instante de tempo a concentração de HAc atinge o valor de zero no eletrodo gerador, em $x=0$.
- t_4 : neste instante de tempo é atingido um perfil de concentração de íons OH^- no eletrodo gerador devido à continua geração destes íons. O incremento da quantidade de íons OH^- gerados, produz o plano de reação $\lambda(t)$, no qual os perfis de concentração de HAc e OH^- se encontram.
- t_5 : neste momento o plano $\lambda(t)$ se desloca até o sensor; logo, o ponto de equivalência da titulação coulométrica é registrado.
- t_6 : neste instante o plano $\lambda(t)$ se movimenta dentro da solução e o ISFET, a partir deste momento, detecta uma solução alcalina e não mais uma solução ácida.

Como resultado das variações de pH detectadas em x_s , nos momentos consecutivos t_1 - t_6 , é obtida a curva de titulação mostrada na figura 3.11 (inferior à direita). Deduz-se desta análise que o tempo de titulação (t_5) ou tempo para atingir o ponto de equivalência na curva de titulação é a soma de dois componentes: o tempo necessário para depletar totalmente a concentração de HAc em $x=0$ (t_3), e o tempo necessário para que o plano de reação $\lambda(t)$ atinja o ponto da posição do sensor x_s .

A concentração de reagente (C) adicionado à solução por geração coulométrica pode ser calculada de acordo com a equação 3.1. O volume da solução considerada na titulação coulométrica é definido pelo projeto do sensor, ou seja, pela área A do eletrodo gerador exposta na solução e a altura volumétrica x. Esta altura perpendicular à área do eletrodo pode ser calculada por meio da equação de Einstein-Smoluchowski [8], a qual corresponde à relação estatística entre a distância média quadrática percorrida pelo íon e o tempo:

$$\langle x^2 \rangle = 2D_{\text{HAc}} t \quad 3.7$$

onde D_{Ac} ou $D_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ é o coeficiente de difusão do íon acetato e t é o tempo percorrido.

Finalmente, combinando as equações 3.1 e 3.7 podemos encontrar uma relação linear entre a concentração C e \sqrt{t} , a qual é chamada de curva de calibração:

$$C = \frac{I[(\sqrt{t})]}{FA\sqrt{2D_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}} \quad 3.8$$

A figura 3.12 mostra as curvas teóricas de calibração calculadas a partir da equação 3.8 para diferentes valores de concentrações usando correntes de $5\mu\text{A}$, $10\mu\text{A}$ e $15\mu\text{A}$. Para o caso do ácido acético o valor teórico do coeficiente de difusão do íon acetato é calculado por [12]:

$$D_{\text{HAc}} = \frac{K * T * \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{F * q} \quad 3.9$$

onde $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ é a condutância molar iônica do íon acetato = $40.9 \text{ e-4 m}^2/\Omega \text{ mol}$ [12]; K é a constante de Boltzmann = 1.38062 e-23 J/K ; T é a temperatura absoluta = 298.15 K ; q é a carga do elétron = $1.602192 \text{ e-19 coulombs}$.

Logo,

$$D_{\text{AC}} = 1.09 \text{ e-9 m}^2/\text{seg}$$

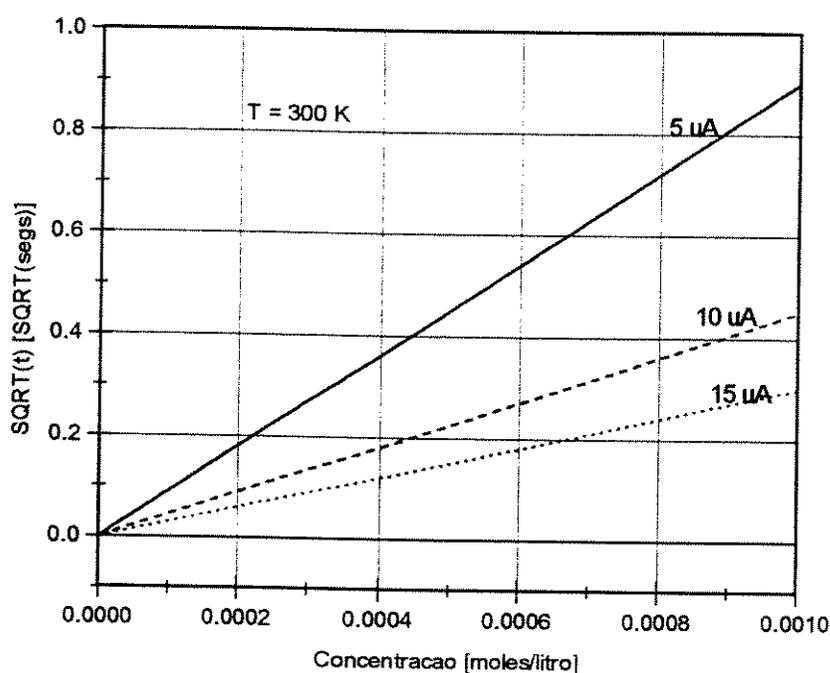


Figura 3.12. Curvas de calibração calculadas a partir de três diferentes valores de corrente, 5µA, 10µA e 15µA.

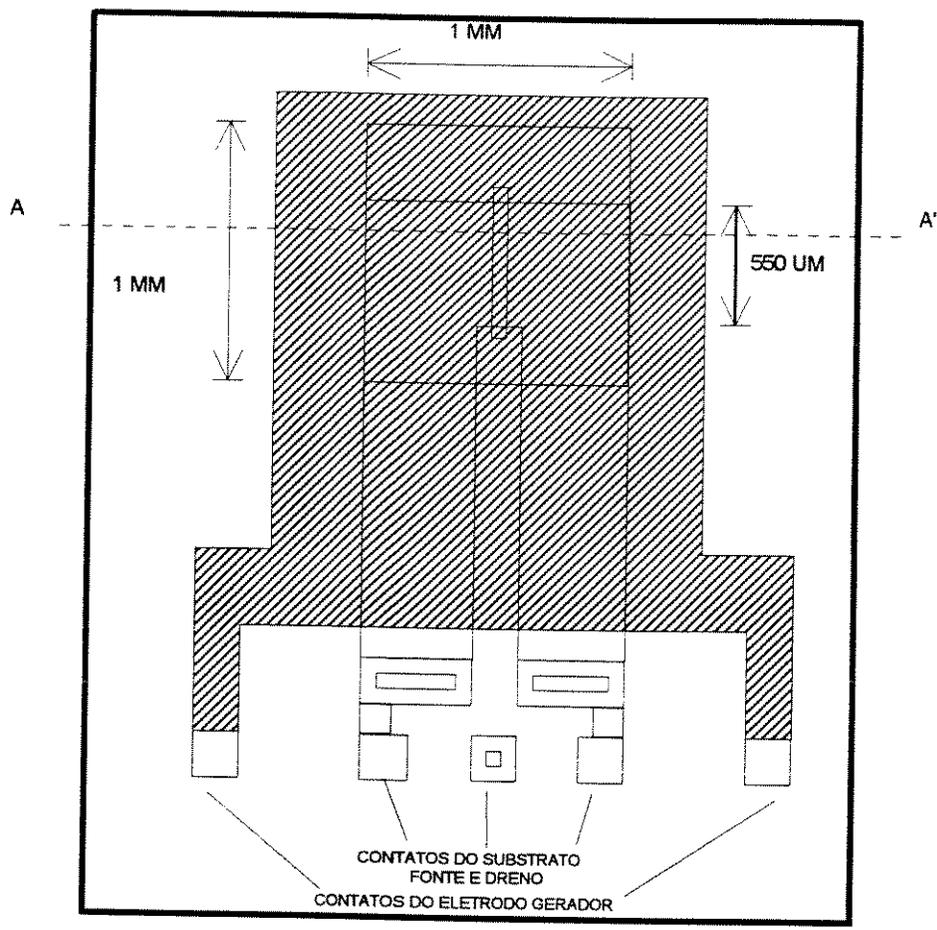
Por outro lado, a eletrólise da água é acompanhada pela geração de produtos gasosos tais como hidrogênio e oxigênio, os quais poderiam ser adsorvidos na superfície do eletrodo atuador produzindo algumas interferências nas medidas. Portanto, espera-se que ocorra polarização da célula envolvendo variáveis tais como:

- magnitude da corrente,
- composição da solução eletrolítica,
- tamanho e composição dos eletrodos.

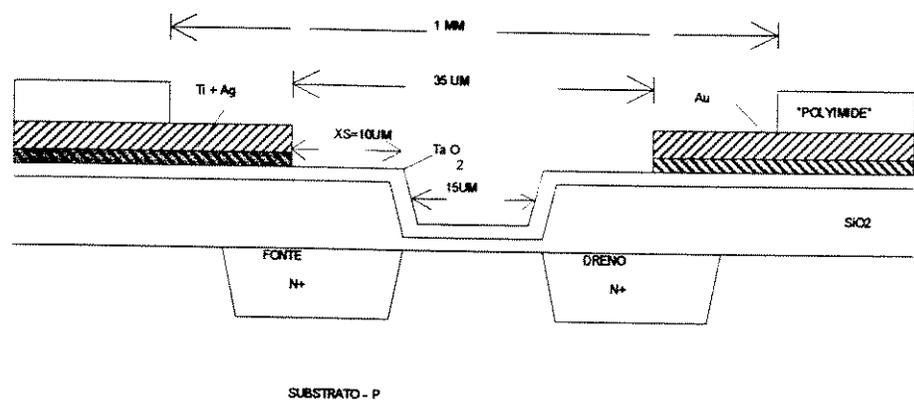
3.5.2 Aspectos importantes para o projeto do sensor coulométrico

O sensor coulométrico tem duas partes fundamentais: um ISFET canal N tipo depleção, fabricado sobre um substrato de silício tipo P; e um eletrodo que consiste de um filme fino metálico depositado ao redor da porta do ISFET, o qual pode operar como eletrodo para a geração coulométrica de íons ou como eletrodo de referência. Uma vista superior do sensor proposto e um corte transversal são mostrados nas figuras 3.13a e 3.13b respectivamente. As duas figuras mostram a posição e as dimensões adotadas na parte ativa do microsensor coulométrico. As dimensões adotadas para o ISFET são $W=550$ micrometros e $L=15$ micrometros.

Como é mostrado na figura 3.13b, a porta do ISFET e o atuador (eletrodo gerador) estão localizados a uma certa distância entre si. Esta distância, a qual deve-se a regras de projeto (inerente ao processo de fabricação), introduz no modelo um tempo de atraso na resposta do dispositivo. O valor mínimo possível desta distância, no processo usado, foi de 10 micrometros. A área ativa do eletrodo metálico é de 1 mm^2 e foi definida por meio da camada de "polyimide", a qual serve também como passivação para o resto do dispositivo.



(a)



(b)

Figura 3.13 a) Vista superior do sensor coulométrico, b) corte transversal do sensor coulométrico na posição a-a'.

3.5.3 Circuito eletrônico para o processamento da curva de titulação.

Nas seguintes seções serão descritos os circuitos eletrônicos para manejo do sinal analógico, isto é, os circuitos eletrônicos para obtenção da curva de titulação e posterior obtenção do tempo de titulação através da primeira e segunda derivadas da curva de titulação. Inicialmente os sinais de saída dos ISFETs são recebidos por um circuito amplificador simples desenvolvido por Achterberg [10], baseado num seguidor de tensão de fonte e dreno; posteriormente a saída destes seguidores são conectados a um amplificador diferencial para obter-se a curva de titulação, ou seja, a variação de pH devida à titulação coulométrica. Em seguida são usados amplificadores operacionais devidamente configurados para o cálculo das primeira e segunda derivadas da curva de titulação. Finalmente é montado um circuito para se registrar o tempo de titulação em forma digital.

A figura 3.14 apresenta o esquema do seguidor de fonte e dreno utilizado. O circuito consiste de um amplificador operacional simples 741, um regulador de tensão a 5 volts (o circuito integrado 7805), quatro resistências e dois diodos emissores de luz.

3.5.3.1 Descrição dos seguidores de tensão de fonte e dreno[10]

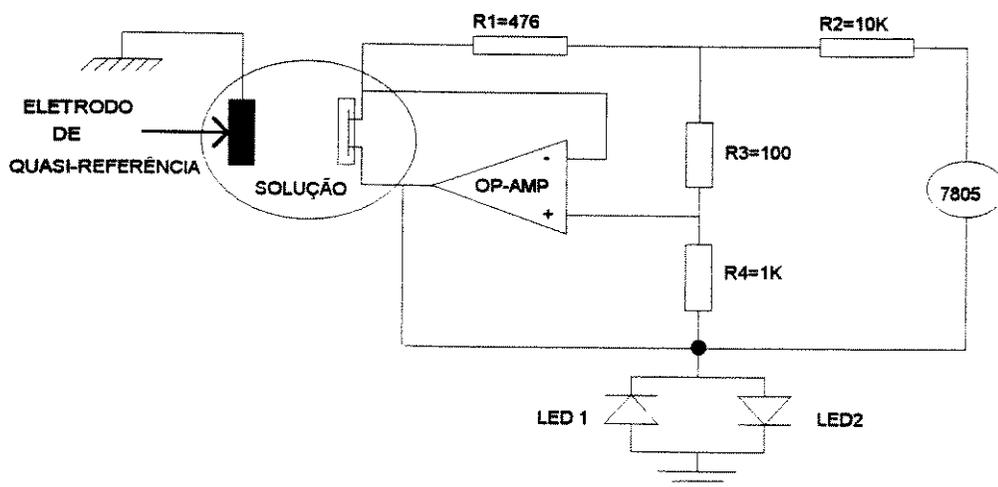


Figura 3.14. Circuito seguidor de tensão de fonte e dreno

O circuito opera o ISFET em modo de corrente constante a aproximadamente 100 μ A, mantendo também constante a tensão dreno-fonte (0.47 volts). As condições de I_{ds} e V_{ds} constantes são alcançadas com os seguintes valores de resistência: $R_1=470\Omega$ $R_2=10K\Omega$ $R_3=100\Omega$ e $R_4=1K\Omega$ assim, a entrada positiva do amplificador operacional é mantida constante num valor igual a 0.47 volts, determinado pelo divisor de tensão (R_2 , R_3 , e R_4), alimentado por uma tensão de referência (5 volts) e proporcionado pelo CI 7805. Assumindo que o ganho de malha aberta é infinito, a tensão de dreno será 0.47 volts mais alta que a tensão de fonte. Por outro lado, I_{ds} igual a 100 microampères mantém a tensão sob R_1 constante. O eletrodo de referência é levado à terra; assim, qualquer mudança na porta do ISFET ocasionada por uma variação de pH é refletida numa variação no nó fonte do ISFET.

A tensão de saída do circuito é limitada pela tensão de limiar dos diodos emissores de luz (1.6 volts), prevenindo-se altas tensões na porta, as quais podem destruir o dispositivo, especialmente quando o sensor é tirado fora da solução ou quando o eletrodo de referência não tem sido conectado à terra.

3.5.3.2. Etapa diferencial

Este tipo de medida é altamente recomendado em nosso sistema por duas razões importantes:

- pelo uso de um eletrodo de quasi-referência (metal inerte),
- para evitar qualquer tipo de instabilidade detectada nos dois ISFETs; porém, em nosso sistema as medidas são realizadas em tempos muito curtos - assim, instabilidades deste tipo são desprezíveis.

A figura 9 mostra a configuração do amplificador usado, o qual tem ganho unitário; os valores de resistência usados são $R_5=R_6=R_7=R_8=34.5 K\Omega$.

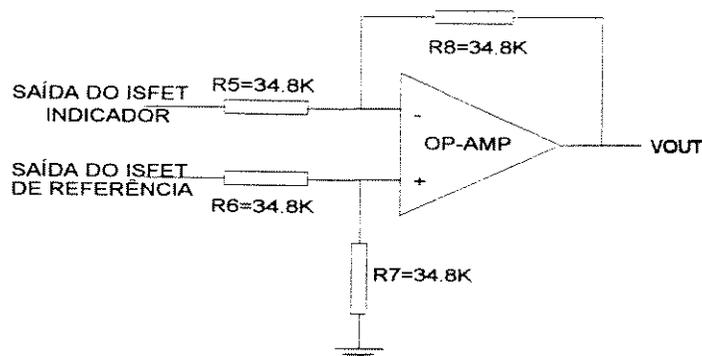


Figura 3.15. Configuração do amplificador diferencial

3.5.3.3. Obtenção da primeira e segunda derivadas da curva de titulação

Uma das fontes de erro na aplicação dos métodos volumétricos ou coulométricos é a determinação do ponto de equivalência químico. A forma da curva de titulação e a magnitude da mudança de tensão na região da equivalência são fatores importantes neste sistema de medida pois eles determinam a facilidade e precisão com que o ponto de equivalência é localizado. A abordagem usada aqui para a determinação do ponto de equivalência consiste em gerar a segunda derivada da curva de titulação (dV^2/dt^2), a qual mostra um cruzamento pelo zero no eixo do tempo, ou seja, ao redor do ponto de equivalência, como pode ser visto na figura 3.16.

Para se obter a segunda derivada da curva de titulação foram implementados dois diferenciadores com a configuração apresentada na figura 3.17. A função de transferência deste diferenciador é:

$$G(s) = \frac{sR_2C_1}{(1 + sR_1C_1) + (1 + sR_2C_2)} \quad 3.10$$

A configuração proposta apresenta uma estabilidade satisfatória na resposta em frequência e reduz as componentes de altas frequências de ruído. Os valores usados são: $R_9=15K\Omega$, $C_1=0.68\mu F$, $R_{10}=1.5M\Omega$ e $C_2=6.8nF$; estes valores permitem ao

diferenciador cortar frequências acima de 16 hz como, por exemplo, interferências provenientes da rede.

$$\text{A frequência de corte é calculada por: } f_c = \frac{1}{2\pi R_2 C_2}.$$

3.5.3.4 Obtenção do tempo de titulação em forma digital

Nesta seção será mostrada a obtenção de um sinal digital entre 0-15 volts contendo a informação sobre o tempo de titulação utilizado numa titulação coulométrica. Assim a saída do segundo diferenciador é conectada na entrada de um Schmitt trigger para determinar o ponto do cruzamento no zero produzido pela segunda derivada. O circuito usado consiste de um amplificador operacional 1458 com realimentação positiva. Basicamente o circuito chaveia sua saída entre -15 e +15 volts cada vez que sua tensão de limiar é atingida.

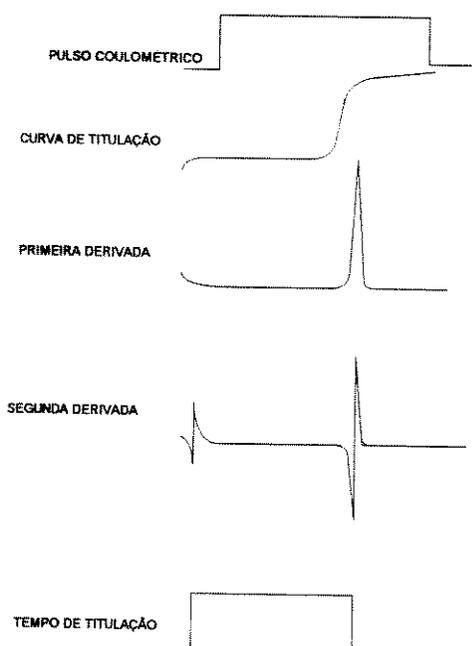


Figura 3.16. Curvas típicas experimentais de uma titulação coulométrica, sua primeira e segunda derivada.

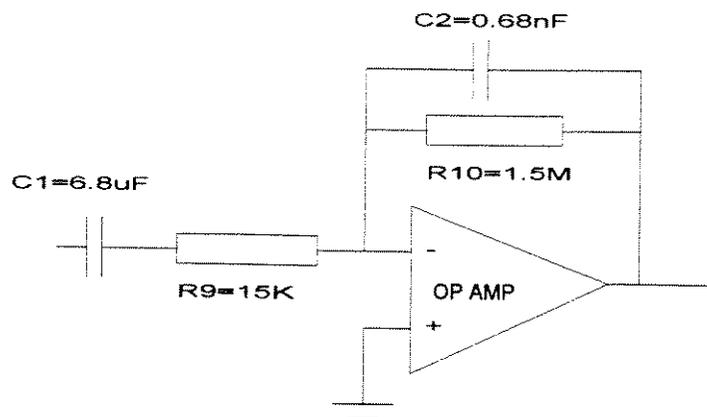


Figura 3.17. Configuração do diferenciador

A figura 3.18a apresenta a característica de transferência do circuito. No projeto do circuito foram levados em conta o ruído que prevalece na saída do segundo diferenciador e sua sensibilidade a qualquer variação na solução. Assim, foi imposta uma sensibilidade de 300mV tendo em vista evitar os sinais de ruído inerentes ao amplificador da etapa anterior (~ 40 mV) e também os sinais provenientes de movimentos involuntários da solução (~ 250 mV). O critério de projeto foi o seguinte:

$$V_t = \pm (R_{11}/R_{12}) \cdot V^+ > 300\text{mV} \quad 3.11$$

Onde V_t é a tensão de limiar do Schmitt trigger e V^+ é o valor da fonte de alimentação positiva do Schmitt trigger. Os valores de resistência obtidos foram: $R_{11}=2.2\text{K}\Omega$ e $R_{12}=100\text{K}\Omega$, os quais proporcionam uma tensão de limiar de 330 mV. Os tempos das titulações são limitados por este valor de limiar, dado que, em altas concentrações do ácido que se quer determinar, a magnitude da segunda derivada não é suficientemente grande para alcançar a tensão de limiar do Schmitt trigger limitando, portanto, a faixa de medição. Com os valores de resistência adotados foi possível realizar titulações coulométricas usando pulsos de corrente entre 0-15 microampères e detectar concentrações de ácidos em soluções até aproximadamente 0.007 moles/litro. A configuração do circuito é apresentada na figura 3.18b. É esperado que o Schmitt trigger responda no início da titulação, devido à transição da aplicação do pulso de corrente com a solução ("electrical artefact") e, posteriormente, devido ao tempo de titulação. Os dois pulsos gerados durante uma titulação são mostrados na figura 3.20a.

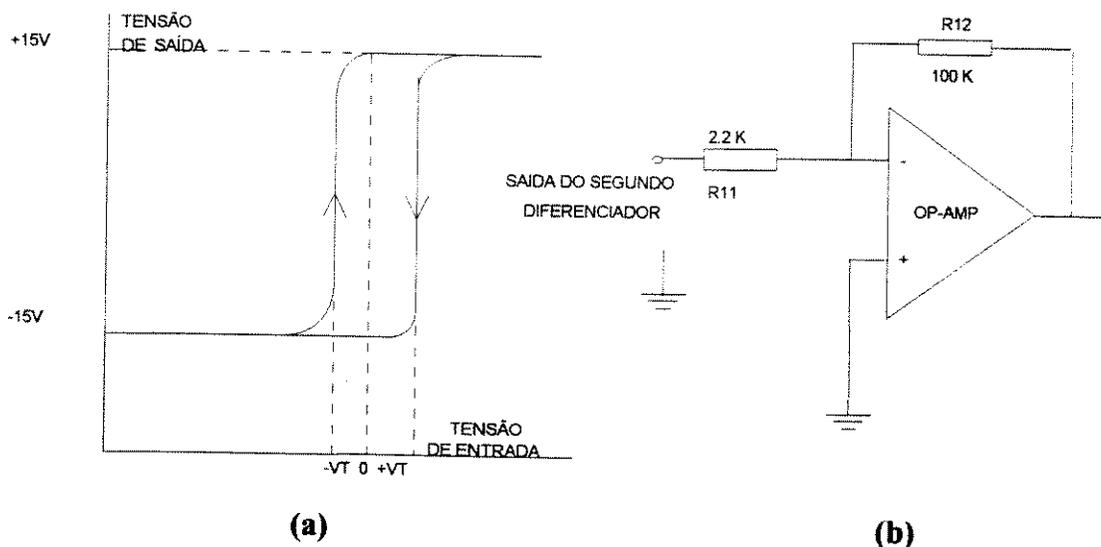


Figura 3.18 a) Característica de transferência do Schmitt trigger b) Configuração do Schmitt trigger.

A partir deste momento foi necessário mudar os níveis de sinal de saída (-15-+15 volts), que passaram a ser níveis CMOS (0-15 volts). Para se obter esta condição foi usada o circuito deslocador de nível apresentado na figura 3.19. A configuração proposta é composta por um retificador (R13=120K Ω e o diodo D1=IN4148) e um seguidor de emissor (T1=BC416 e R14=10K Ω). O retificador limita a magnitude do sinal de entrada para valores entre -0.6 volts e +15 volts. Logo após, a tensão de saída do retificador alimenta um transistor bipolar configurado como seguidor de emissor, o qual aumenta a tensão em um valor equivalente à tensão limiar de um diodo (0.6 volts); portanto, o resultado é um sinal de saída com níveis compatíveis CMOS.

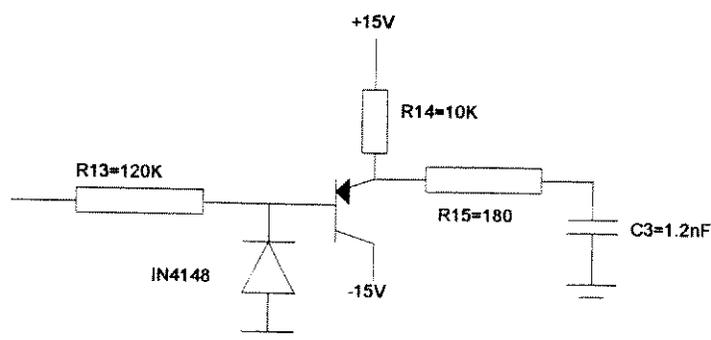


Figura 3.19 Configuração do deslocador de nível

Até aqui, gerou-se as formas de ondas apresentadas na figura 3.20a e 3.20b.

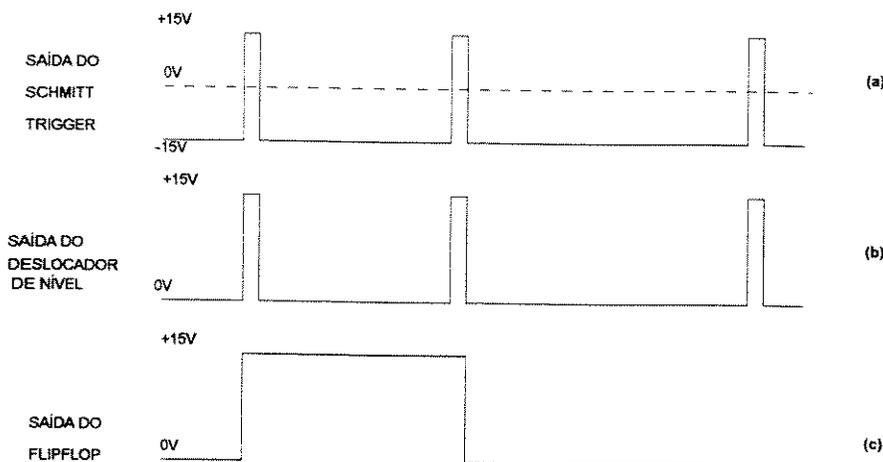
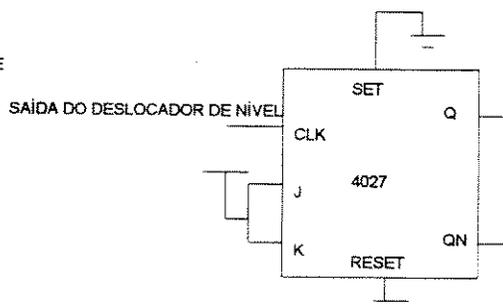


Figura 3.20 a) Forma de onda da saída do Schmitt trigger; b) forma de onda da saída do deslocador de nível; c) forma de onda da saída do flipflop.

Finalmente para obter um sinal digital compatível CMOS contendo a informação do tempo da titulação coulométrica (ver figura 3.20c), foi usado um flipflop JK apropriadamente configurado, o qual responde à borda positiva do sinal de entrada CLK. Foi usada a configuração do circuito da figura 3.21b, baseada na tabela lógica da figura 3.21a. Assim, o sinal de saída do deslocador de nível alimenta a entrada CLK do flipflop, e as entradas J e K são levadas ao nível lógico alto (15 volts). A entrada SET é mantida aterrada e a entrada RESET é usada para zerar o dispositivo antes de iniciar o experimento e liberá-lo durante a titulação.

ESTADO PRESENTE			ESTADO SEGUINTE				
J	K	SET	RESET	Q	CLK	Q	QN
1	X	0	0	0		1	0
X	0	0	0	1		1	0
X	X	0	0	X	X	NÃO MUDA	
X	X	0	1	X	X	0	1
X	X	0	1	X	X	0	1

(a)



(b)

Figura 3.21 Tabela lógica do flipflop CMOS 4027 e configuração usada para obter um pulso contendo a informação do tempo de titulação.

3.5.3.5 Circuito digital para mostrar em "display" o tempo de titulação

Até aqui, o sinal digital tem uma largura do pulso correspondente ao tempo da titulação. Para apresentar o resultado em "display" são usados os seguintes circuitos:

- 02 circuitos discretos CD4118B, os quais correspondem a contadores ascendentes BCD CMOS e contêm cada um deles dois contadores síncronos de 4 estágios;
- 01 circuito discreto LM555;
- 03 circuitos discretos CD4511B, os quais correspondem a decodificadores CMOS de BCD a 7 segmentos com "drivers" de saída;
- 03 MAN74 cátodo comum.

Os três contadores ascendentes (CD4518B) de quatro estágios são configurados em modo "ripple", ou seja, conectando a saída Q4 na entrada "enable" do seguinte contador; entretanto, o sinal de entrada CLK do mesmo contador é mantida baixa. Um sinal proveniente de um circuito de controle é enviado à entrada **RESET** para manter os dispositivos zerados antes dos experimentos e liberados durante a titulação. A operação do primeiro contador é habilitada pelo sinal digital do tempo da titulação (saída do flipflop JK anterior), e alimentado por um sinal de relógio de 100 hz gerado pelo circuito LM555 trabalhando em modo astável. A configuração do oscilador é apresentada na figura 3.22a. O potenciômetro é usado para ajustar a frequência de saída com bastante precisão (dois dígitos) a 100.00 Hz; assim, os erros devidos ao oscilador são considerados desprezíveis. Os componentes usados foram: R16=47K Ω ; R17=51.1K Ω C4=0.1 μ F e C5=0.01 μ F. Com este sistema é possível medir tempos de titulação de 0.01-9.99 segundos. O circuito que gera o sinal de **RESET** dos contadores ascendentes é basicamente um flipflop JK configurado segundo a figura 3.22b, sendo os valores dos componentes externos: R18=560 Ω e C6=0.47nF.

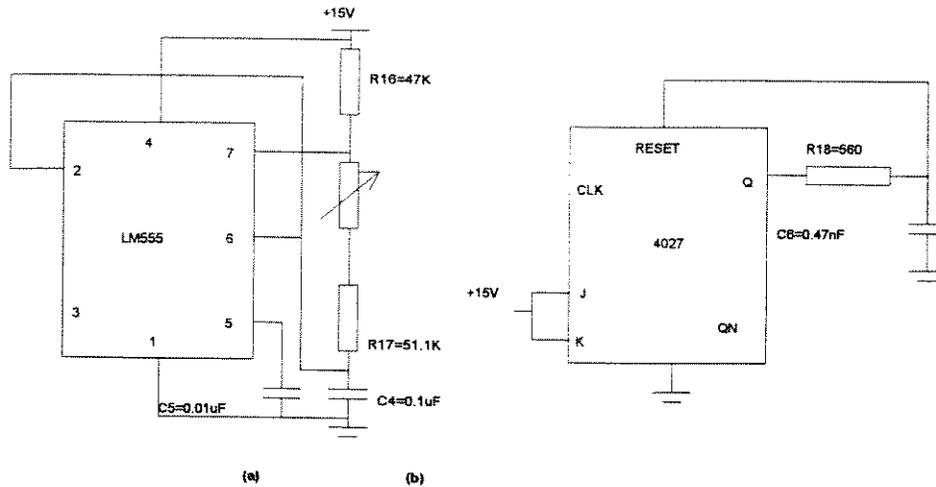


Figura 3.22 a) Circuito oscilador; b) Circuito gerador de pulso de RESET para os contadores ascendentes.

Finalmente, as saídas binárias de cada contador são convertidas para o sistema decimal através de 3 circuitos CD4511B para mostrar a resposta do sistema num "display" de 3 dígitos implementado com MAN 74 cátodo comum, como é apresentado na figura 3.23. As resistências externas com valor de $2.17K\Omega$ controlam a luminosidade adequada do "display".

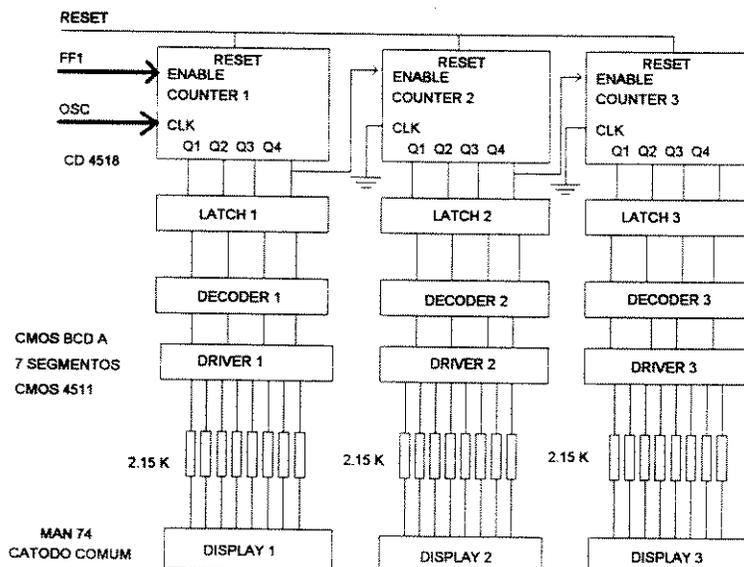


Figura 3.23 Etapa de saída composta por contadores, conversores BCD e "display".

3.5.4 Fonte de corrente

A fonte de corrente projetada deverá enviar pulsos de corrente em uma faixa entre 0-50 μA . Também deverá ter a capacidade de gerar logo em seguida ao pulso de corrente positiva, um segundo pulso idêntico ao anterior, mas com a polaridade invertida e com uma duração igual ao pulso inicial. Desta forma é possível realizar titulações coulométricas direta e reversa com sucessivos pulsos de correntes positivos e negativos.

O circuito simples usado como fonte de corrente consiste de um transistor BC414, um regulador de tensão a 10 volts AD581, duas baterias de 9 volts, um potenciômetro de 50 $\text{K}\Omega$, uma resistência de 200 $\text{K}\Omega$ e um diodo IN4148. O transistor BC414 é configurado para trabalhar em modo de corrente constante, entre 0-50 μA ; assim, o potenciômetro de 50 $\text{K}\Omega$ é conectado na base do transistor e a resistência de 200 $\text{K}\Omega$ é conectada entre o emissor do transistor e a terra. A alimentação do circuito é obtida através do regulador de tensão AD581, o qual, por sua vez, é alimentado por duas baterias de 9 volts conectadas em série. O diodo IN4148 é adicionado para suprimir a sensibilidade à temperatura e assim atingir as melhores condições para trabalhar o transistor em modo de corrente constante. A configuração do circuito utilizado é apresentada na figura 3.24.

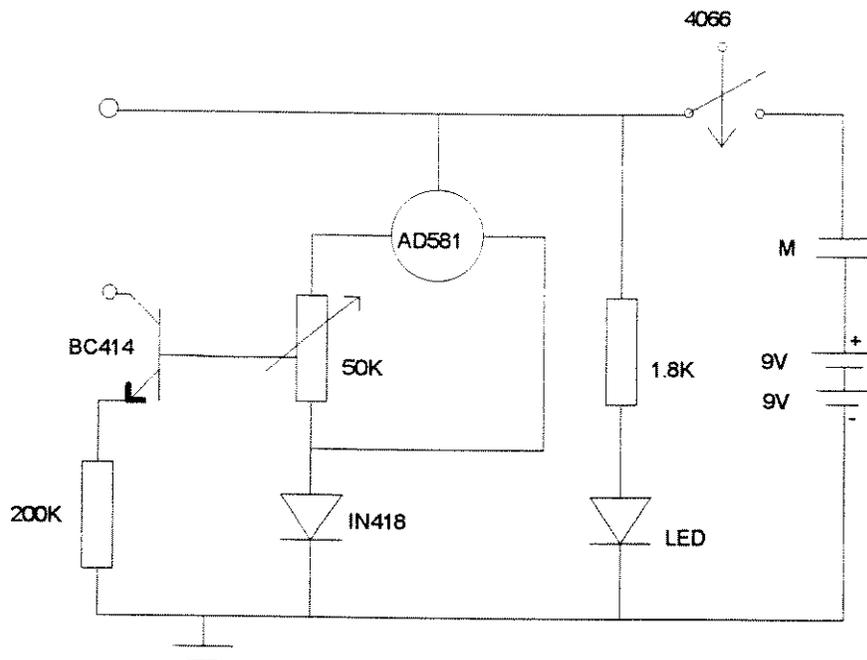


Figura 3.24 Configuração usada na fonte de corrente.

3.5.5 Circuito de controle

O circuito de controle tem os seguintes objetivos:

- Produzir um sinal de controle que habilite a fonte de corrente durante dois intervalos de tempo diferentes.
- Produzir os sinais de controle que permitam a geração de um pulso de corrente de igual duração e com a polaridade invertida. Este pulso deverá ser gerado, tão logo o pulso positivo tenha terminado, e será utilizado para realizar titulações reversas ("backward titrations").
- Produzir um pulso de condição de RESET para o flipflop FF1 (flipflop que gera o sinal digital contendo a informação do tempo da titulação). Isto significa que este flipflop somente é ativado durante o tempo da titulação, e deverá evitar qualquer transição causada pelo pulso negativo ou movimentos acidentais na solução.

Estes objetivos foram alcançados com a configuração apresentada na figura 3.28. O CI LM555 é usado como monoestabilizador para produzir um pulso arbitrário

de 7 ou 14 segundos de duração com uma magnitude de $2/3 V_{cc}$ aproximadamente. Os valores dos componentes adicionais são: $R_{21}=15K\Omega$, $C_7=6.8\mu F$; $C_8=0.01\mu F$ e $C_9=1\mu F$. Os tempos arbitrários de duração dos pulsos foram calculados segundo a equação 3.12. O valor do resistor externo (R_{19}) entre o pino 7-6 e V_{cc} foi definido em $1M\Omega$ e $2M\Omega$ para 7 e 14 segundos respectivamente. Para obter estes requerimentos o valor do capacitor entre o pino 7-6 e terra foi definido em $6.8 \mu F$.

$$T = 1.1(C \cdot R_{19}) \quad 3.12$$

Para fazer a inversão de polaridade foram usados quatro interruptores CMOS 4066 configurados segundo a figura 3.25 e comandados pelos sinais **CM1** e **CM2** gerados no circuito de controle.

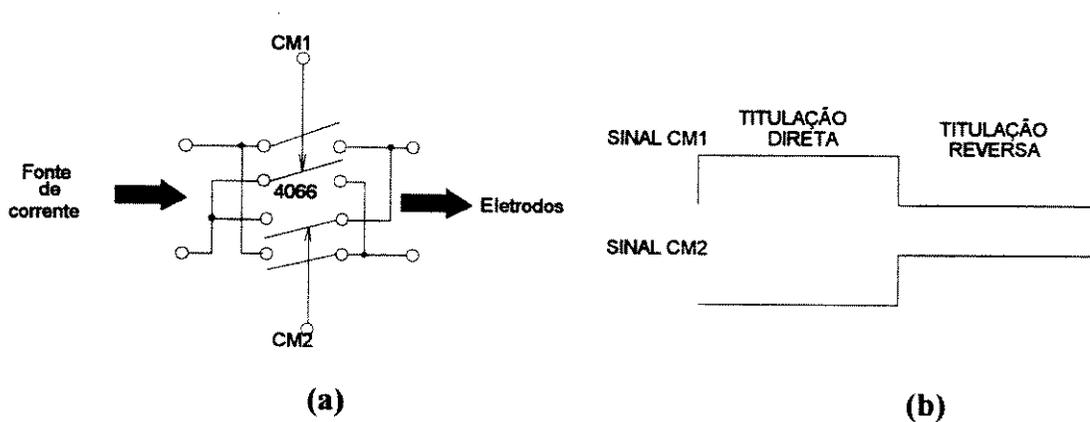


Figura 3.25 a) Circuito inversor de polaridade, b) sinais de controle

O primeiro par de interruptores (superiores na figura 3.25a) é ativado pelo sinal **CM1**, como é mostrado na figura 3.25b, para gerar o pulso positivo de corrente. Ao finalizar-se o primeiro pulso de corrente, é gerado outro pulso de controle para redispapar o monoestabilizador (**LM555**) e um instante de tempo depois é gerado o sinal **CM2**, o qual habilita o par de interruptores (inferiores na figura 3.25a), permitindo assim a inversão de polaridade.

Os sinais de controle **CM1** e **CM2** são gerados pelas duas portas **AND** de duas entradas, as quais têm em comum o sinal de saída do monoestabilizador. As saídas **Q** e **QN** do flipflop **FF4** alimentam também as portas **AND**. O flipflop **FF4** é alimentado na entrada **CLK** pela saída invertida do monoestabilizador, o qual, segundo a configuração apresentada, deverá responder somente à borda positiva do sinal **CLK**. Quando o interruptor manual é acionado, o flipflop **FF4** é zerado ($R22=100K\Omega$). Para gerar o pulso de redisparo do **LM555**, deve-se lembrar que o tempo de descarga do capacitor externo do monoestabilizador é de alguns milisegundos, portanto, é necessário assegurar que o capacitor esteja totalmente descarregado; de outra forma, o tempo do pulso negativo será menor que o tempo do pulso positivo. Este inconveniente foi resolvido com um segundo circuito monoestabilizador 4047 CMOS, o qual foi configurado para proporcionar um atraso de aproximadamente 25 milisegundos, calculado por:

$$T = 2.48 * R23 * C10$$

usando $R23=10K\Omega$ e $C10=1\mu F$. Este tempo assegura o descarregamento total do capacitor externo. O pulso de redisparo do primeiro monoestabilizador é gerado através do flipflop **FF5**. Este flipflop é configurado conectando o sinal atrasado do segundo monoestabilizador 4047 ao sinal de entrada **CLK** do flipflop **FF5**, e realimentando o sinal de saída **Q** na entrada **RESET**. Os valores usados foram: $R24=10K\Omega$ e $C11=0.68\mu F$ (ver os diagramas de tempo da figura 3.26).

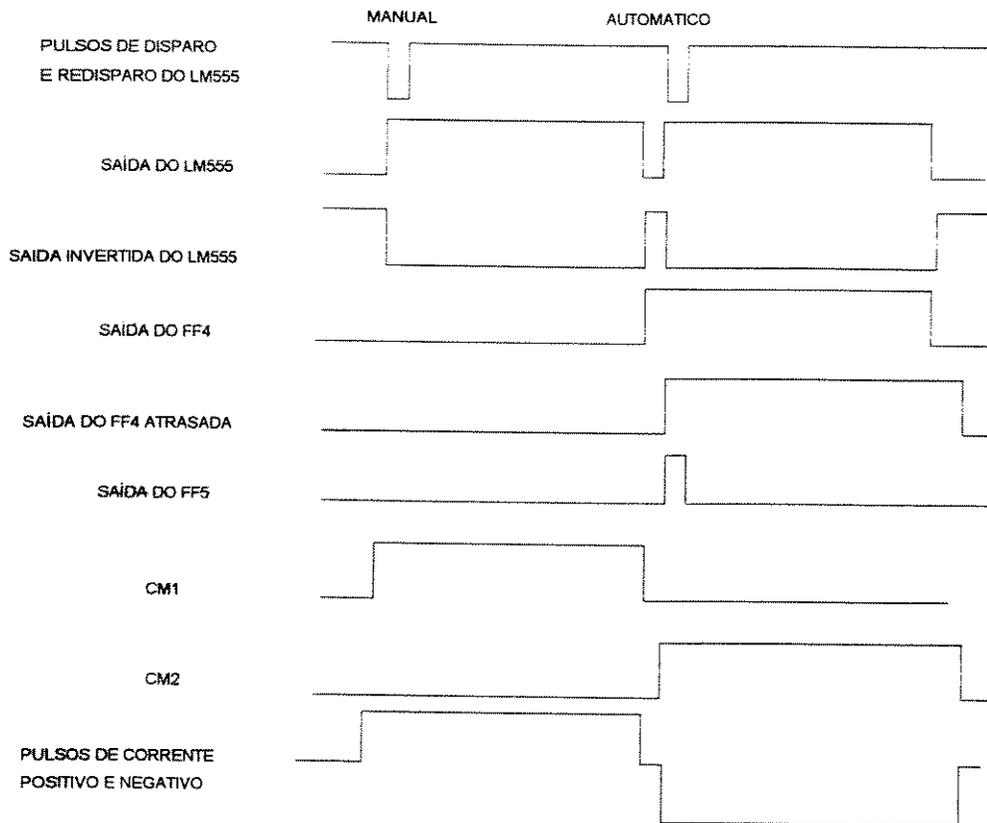


Figura 3.26 Diagrama de tempos do circuito de controle

Ao finalizar o experimento, ambos os pares de interruptores devem ser desativados; portanto, a saída do primeiro monoestabilizador deve ser zero e, conseqüentemente, os sinais CM1 e CM2 são também zero.

O terceiro objetivo do circuito de controle é proporcionar a condição de zerar o flipflop FF1. Esta condição consiste em manter o FF1 ativado a qualquer borda positiva no sinal de entrada CLK somente durante o tempo da titulação; assim, possíveis interferências provenientes da solução, que eventualmente aconteçam depois que o ponto de equivalência é atingido, são evitadas. Este requerimento é obtido da seguinte forma: o sinal de saída do FF4 e o sinal de saída do LM555 são conectados às duas entradas de uma porta AND para produzir um sinal equivalente ao sinal CM1. Este pulso é acoplado opticamente ao sinal de entrada RESET do flipflop FF1. Um opto-acoplador MCT 2E é usado com um interruptor 4066. Os valores dos elementos externos são: $R_{25}=1K\Omega$ e $R_{26}=14.7K\Omega$. O sinal de saída do opto-acoplador é

complementado e serve para habilitar o flipflop FF1 somente durante o pulso positivo da titulação. O flipflop FF1 deve-se habilitar somente durante o tempo em que acontece a titulação e não durante todo o pulso positivo de corrente. Este requerimento então é obtido por meio de um outro flipflop (FF3) com a mesma configuração do flipflop FF1 que, junto com o sinal de saída do opto-acoplador e através da porta OR de duas entradas, proporcionam o sinal desejado (ver diagrama de tempos da figura 3.27). O circuito total é apresentado na figura 3.29. Este trabalho foi publicado parcialmente em [11].

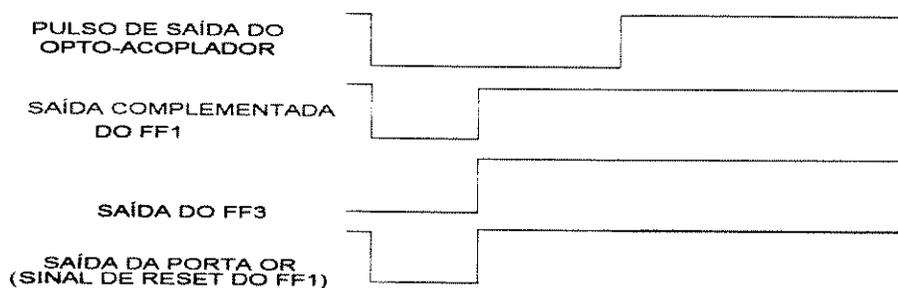


Figura 3.27 Diagrama de tempos do sinal de RESET do flipflop FF1

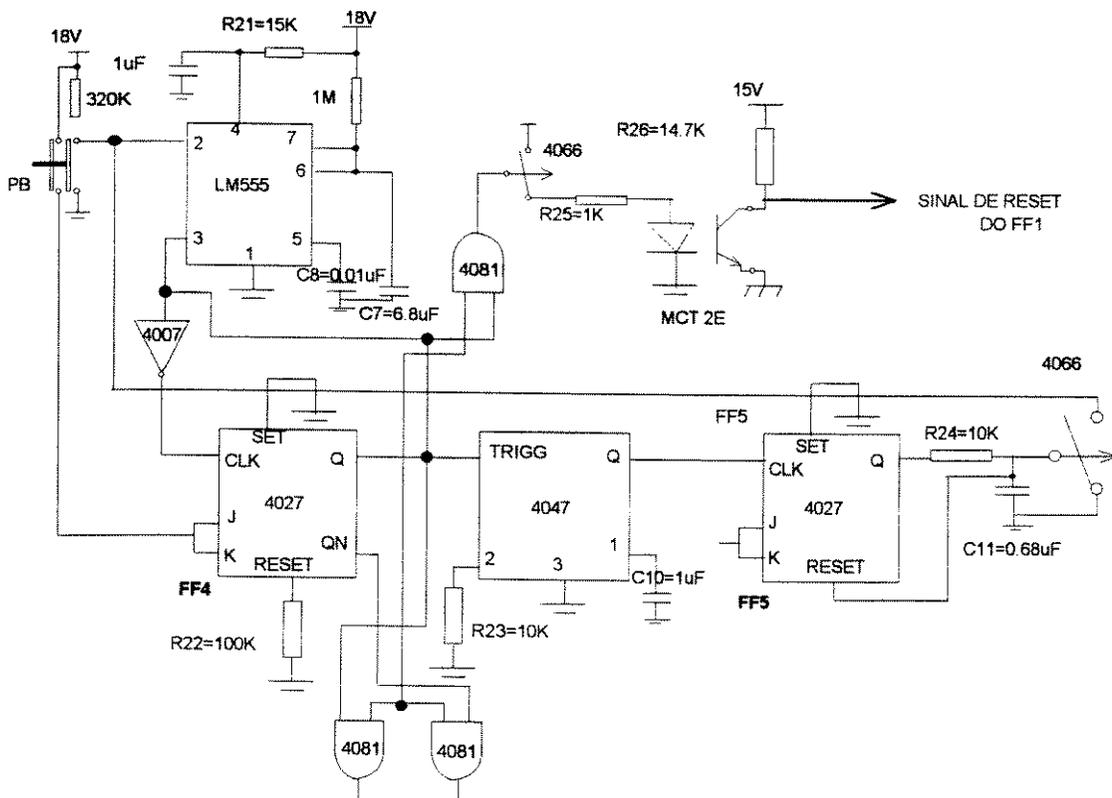


Figura 3.28 Circuito lógico de controle do sistema de medição

3.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Skoog D. A., West D. M., "Fundamentals of Analytical Chemistry" 2nd edition, 1969
- [2] Van der Schoot B. H., "Coulometric Sensors", (Tese de Doutorado) Twente University, Enschede - The Netherlands, 1986.
- [3] Morris C. (ed.), "Academic Press Dictionary of Science and Technology", Academic Press, San Diego USA, pp. 766, 1992.
- [4] Bousse L. J., de Rooij N. F., e Bergveld P., "Operation of chemically sensitive field effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface, IEEE Trans. Electron. Devices, ED-30, pp. 1263-1270, 1983.
- [5] Bergveld P. and Sibbald A., "Comprehensive Analytical chemistry volume XXIII: Analytical and Biomedical applications of ion-selective field effect transistors, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [6] Wong Hon-Sum, White H. Marvin, "'ISFET-Operational Amplifier" Chemical Sensor Employing Differential Sensing", IEEE Transactions Electron Devices, Vol. 36, No. 3, pp. 479-487, March 1989.
- [7] Olthuis W., "Iridium oxide based coulometric sensor-actuator systems", Tese de doutorado, Universidade de Twente, Holanda, 1990.
- [8] Bockris O'M. J. and Reddy A.K.N., "Modern Electrochemistry", Vol.1, Plenum Press, New York, 1970.
- [9] Saaman A.A. "Het ISFET-fabricageproces en andere technologische aspecten binnen het project biosensoren", Rapport nr. 325, THT, Enschede.
- [10] Achterberg M., "De ISFET - pH - meter interface", 1985 relatório interno Twente University.
- [11] Olthuis W., Van der Schoot B. H., Chavez F., e Bergveld P., "A dipstick sensor for coulometric acid-base titrations", Sensors and Actuators, Vol. 17 pp. 279-283, 1989.
- [12] Moore W., "Physical Chemistry", 1972

CAPÍTULO 4

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 RESULTADOS

- 4.1.1 Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $5\mu\text{A}$**
- 4.1.2 Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $10\mu\text{A}$ (amostra #1)**
- 4.1.3 Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $10\mu\text{A}$ (amostra #2)**
- 4.1.4 Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $15\mu\text{A}$**

4.2 OBSERVAÇÕES

4.3 DISCUSSÃO

4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

A figura 4.1 ilustra o esquema básico utilizado nos experimentos para avaliação do sistema proposto. Para nossos propósitos, dois sensores coulométricos (chips de 3x4 mm) foram colados um do lado do outro, sobre uma pequena placa de circuito impresso de 1x10 cm. Atrás da placa, foi depositada uma tira de ouro (Au) para ser usada como contraeletrodo. A figura 4.2 ilustra as vistas superior e posterior da ponta de prova.

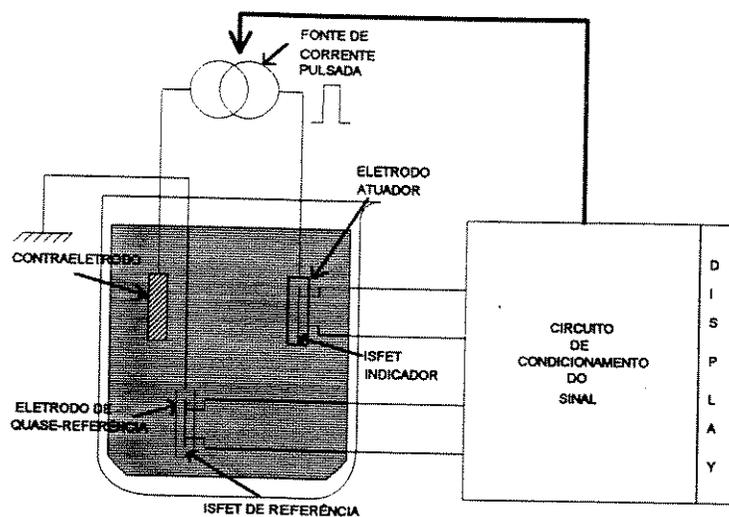


Figura 4.1 Diagrama esquemático do sistema de medição proposto.

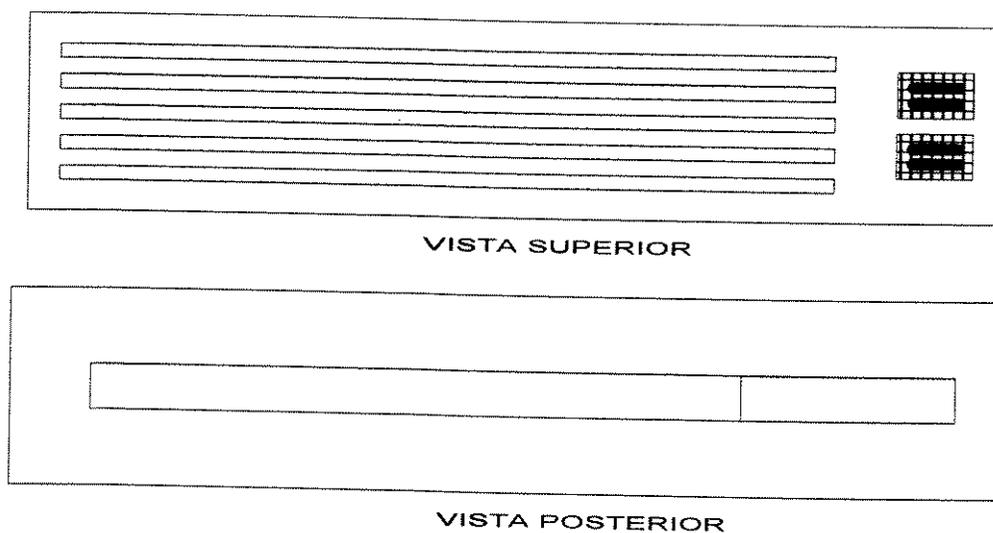


Figura 4.2 Vistas superior e posterior da ponta de prova usada

4.1 RESULTADOS

O sistema de medição proposto foi testado através da realização de uma grande quantidade de titulações coulométricas para determinação de ácido acético. Os experimentos foram realizados para 3 valores diferentes de corrente: 5 μ A, 10 μ A e 15 μ A. Em todos os experimentos foram utilizados 50ml de KNO₃ 0.1N como eletrólito de suporte, nos quais foram adicionadas pequenas quantidades conhecidas de ácido acético 0.2 N, para serem determinadas. O tempo da titulação foi calculado pelo sistema desenvolvido. Alguns resultados são apresentados a seguir:

4.1.1 Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de 5 μ A.

Tabela 4.1

Volume de HAc adicionado em ml	0.2	0.4	0.6	0.8
Tempo de titulação medido em segundos	1.92	3.15	5.27	7.29

A figura 4.3 apresenta as curvas de titulação e suas respectivas segundas derivadas para cada uma das titulações efetuadas. A curva de calibração (\sqrt{t} vs. C) é obtida por meio de uma regressão linear dos resultados medidos (ver figura 4.4). Assim, é possível determinar os valores da constante de difusão D_{Ac} do ácido acético e o tempo de atraso t_d (parâmetro introduzido no modelo). Os dados obtidos da regressão linear são:

Formato de saída do programa MicroCal Origin:

Linear Regression for DATA1_B:

$$Y = A + B * X$$

Param	Value	sd("standard deviation")
-------	-------	--------------------------

A	0,77122	0,12238
---	---------	---------

B	728,79321	65,60939
---	-----------	----------

R = 0,99199

SD = 0,08901, N = 4

P = 0,00801

onde: $A = \sqrt{td}$ e $B = (F * A * \sqrt{2} * \sqrt{D_{AC}}) / I * 1E-3$.

Os valores calculados de D_{Ac} e td para os dados da tabela 4.1 são:

$$D_{Ac} = 7.13e-10 \text{ m}^2/\text{s};$$

$$td = 0.59 \text{ s}$$

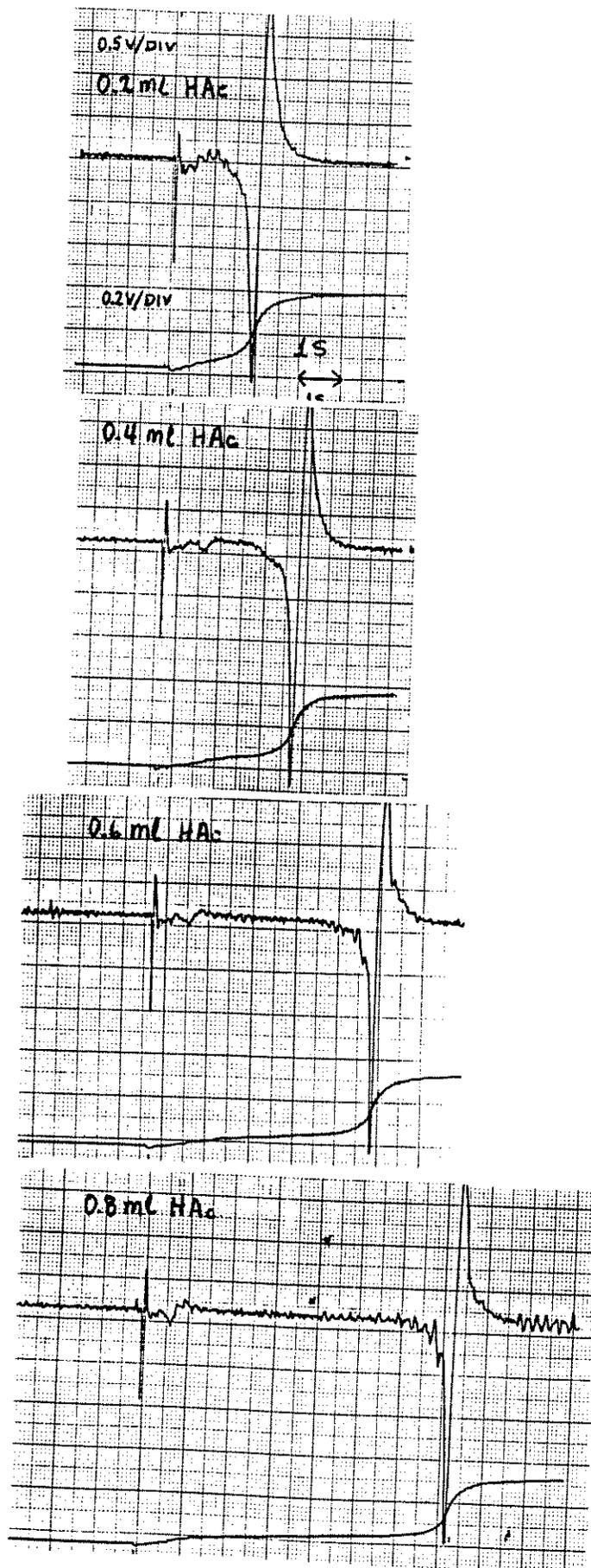


Figura 4.3 Curvas de titulação e suas respectivas segundas derivadas obtidas na determinação de 0.2, 0.4, 0.6 e 0.8 ml de HAc 0.2N. $I=5\mu A$.

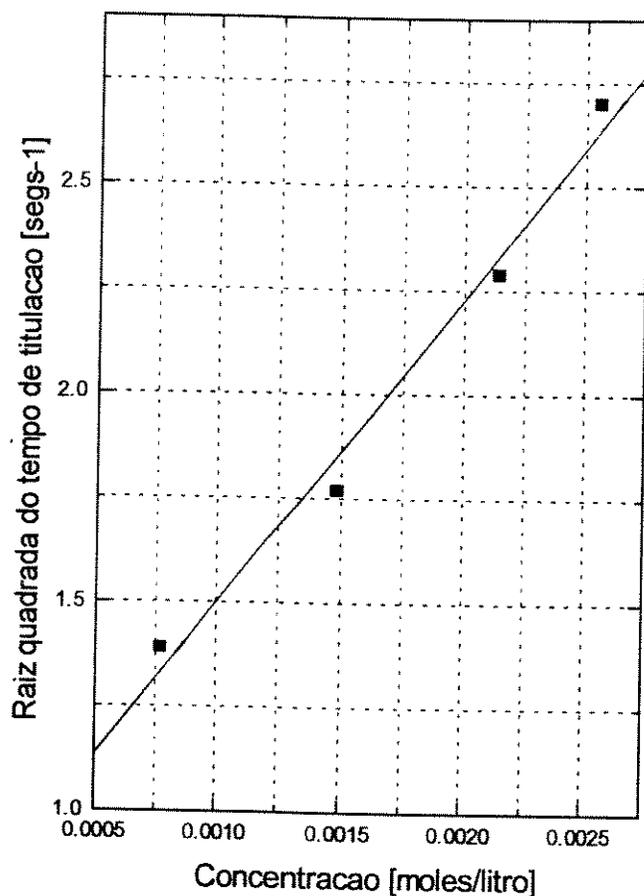


Figura 4.4 Curva de calibração, $I=5\mu\text{A}$

4.1.2 Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $10\mu\text{A}$ (dispositivo #1).

Tabela 4.2

Volume de HAc adicionado em ml	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.4	1.8
Tempo de titulação em segundos	0.68	0.93	1.45	2.2	3.12	4.02	5.34

A figura 4.5 apresenta as curvas de titulação e suas respectivas segundas derivadas para cada uma das titulações efetuadas. A curva de calibração (\sqrt{t} vs. C) é

obtida por meio de uma regressão linear dos resultados medidos (ver figura 4.6). Assim, é possível determinar os valores da constante de difusão D_{Ac} do ácido acético e o tempo de atraso td (parâmetro introduzido no modelo). Os dados obtidos da regressão linear são:

Formato de saída do programa MicroCal Origin:

Linear Regression for DATA1_B:

$$Y = A + B * X$$

Param	Value	sd("standard deviation")
A	0,63475	0,06499
B	251,62084	16,24176

$$R = 0,98974$$

$$SD = 0,08626, N = 7$$

$$P = 0,00002$$

onde: $A = \sqrt{td}$ e $B = (F * A * \sqrt{2} * \sqrt{D_{AC}}) / I * 1E-3$.

Os valores calculados de D_{Ac} e td para os dados da tabela 4.2 são:

$$D_{Ac} = 3.4e-10 \text{ m}^2/\text{seg};$$

$$td = 0.40 \text{ segs.}$$

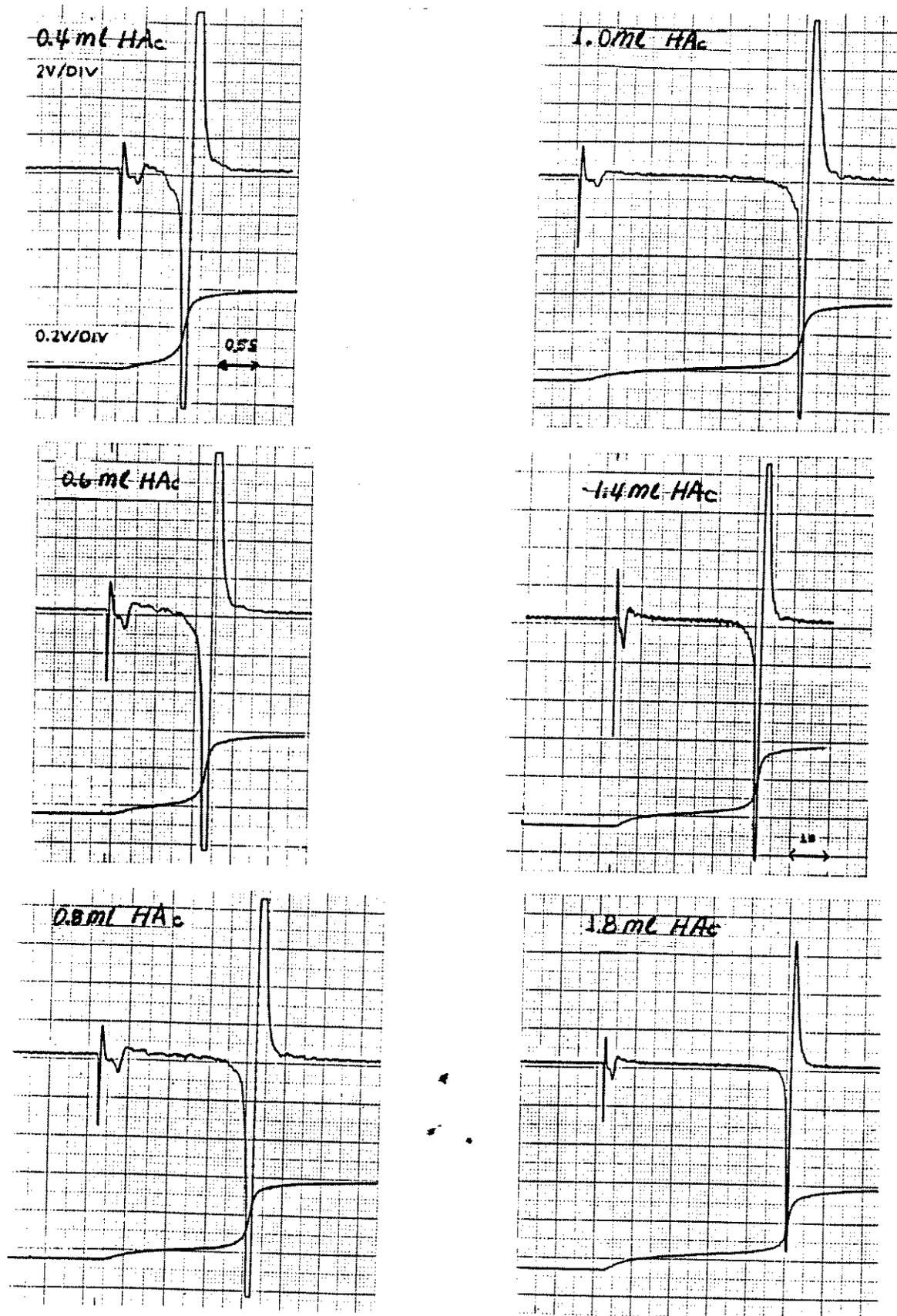


Figura 4.5 Curvas de titulação e suas respectivas segundas derivadas obtidas na determinação de 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.4 e 1.8 ml de HAc 0.2N. Foi utilizado um pulso de corrente de 10 microampères (dispositivo #1).

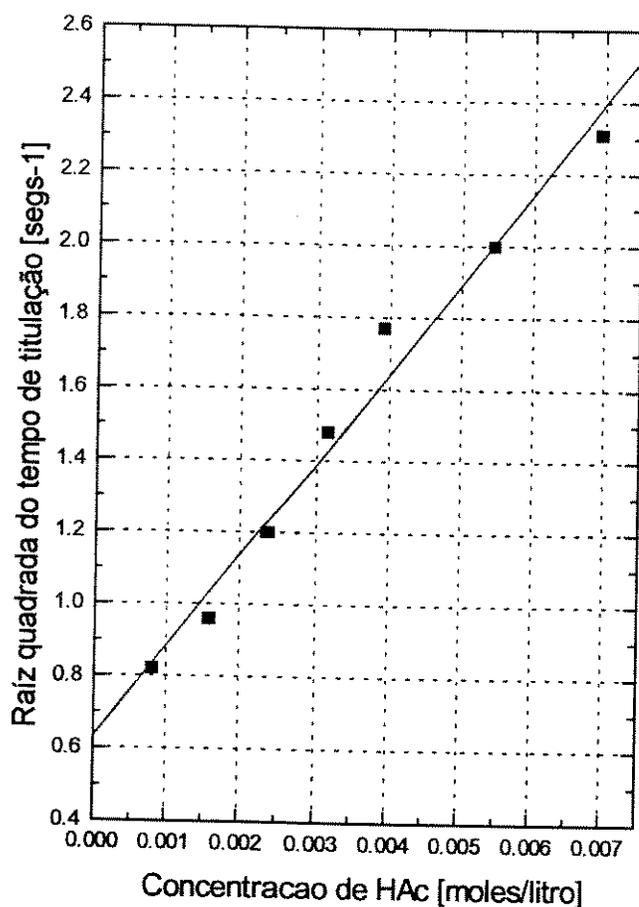


Figura 4.6 Curva de calibração, $I=10\mu\text{A}$, (dispositivo #1)

4.1.3 Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $10\mu\text{A}$ (dispositivo #2)

Tabela 4.3

Volume de HAc adicionado em ml	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Tempo de titulação em segundos	0.39	1.02	1.69	2.48	3.37	4.34

A figura 4.7 apresenta as curvas de titulação e suas respectivas segundas derivadas para cada uma das titulações efetuadas. A curva de calibração (\sqrt{t} vs. C) é

obtida por meio de uma regressão linear dos resultados medidos (ver figura 4.8). Assim, é possível determinar os valores da constante de difusão D_{Ac} do ácido acético e o tempo de atraso td (parâmetro introduzido no modelo). Os dados obtidos da regressão linear são:

Formato de saída do programa MicroCal Origin:

Linear Regression for DATA1_B:

$$Y = A + B * X$$

Param	Value	sd("standard deviation")
A	0,67607	0,0315
B	368,01123	13,21671

$$R = 0,99743$$

$$SD = 0,04333, N = 6$$

$$P = 9,8964E-6$$

$$\text{onde: } A = \sqrt{td} \text{ e } B = (F * A * \sqrt{2} * \sqrt{D_{AC}}) / I * 1E-3.$$

Os valores calculados de D_{Ac} e td para os dados da tabela 4.3 são:

$$D_{Ac} = 7.28e-10 \text{ m}^2/\text{s};$$

$$td = 0.45 \text{ s.}$$

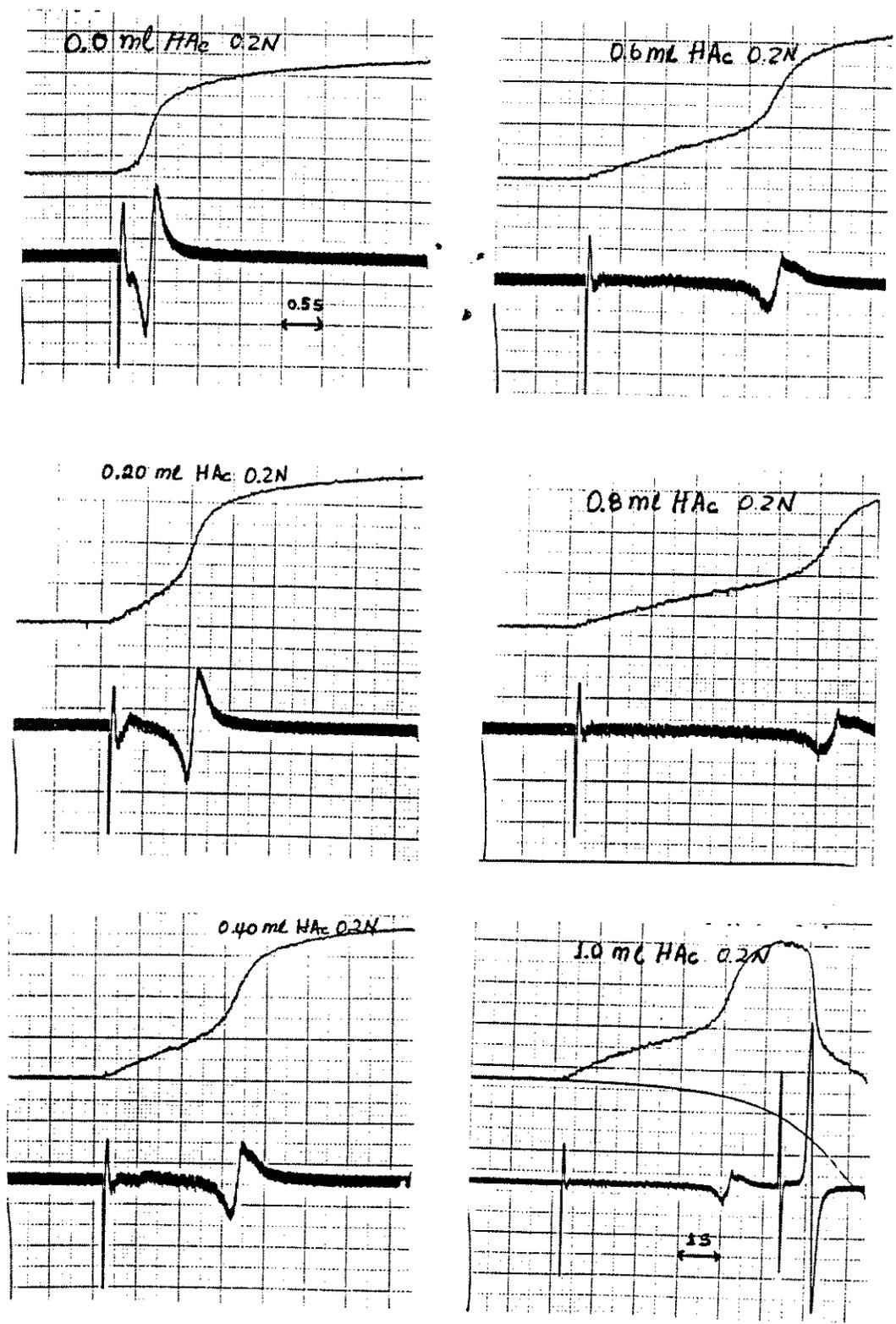


Figura 4.7 Curvas de titulação e suas respectivas segundas derivadas obtidas na determinação de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0 ml de HAc 0.2N. Foi utilizado um pulso de corrente de 10 microampères (dispositivo #2).

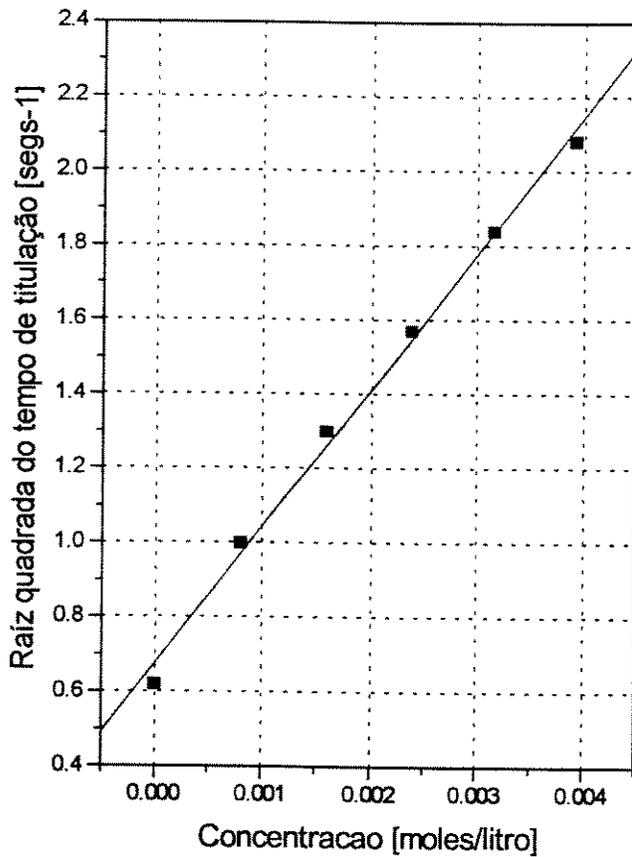


Figura 4.8 Curva de calibração, $I=10\mu A$ (amostra #2)

4.1.4 Resultados das titulações coulométricas realizadas com o sistema desenvolvido usando um pulso de corrente de $15\mu A$

Tabela 4.4

Volume de HAc adicionado em ml	0.2	0.4	0.6
Tempo de titulação em segundos	1.14	2.23	4.37

A curva de calibração (\sqrt{t} vs. C) é obtida por meio de uma regressão linear dos resultados medidos (ver figura 4.10). Assim, é possível determinar os valores da

constante de difusão D_{Ac} do ácido acético e o tempo de atraso td (parâmetro introduzido no modelo). Os dados obtidos da regressão linear são:

Formato de saída do programa MicroCal Origin:

Linear Regression for DATA1_B:

$$Y = A + B * X$$

Param	Value	sd("standard deviation")
A	0,51957	0,11736
B	649,42933	68,58123

$$R = 0,99447$$

$$SD = 0,07614, N = 3$$

$$P = 0,06698$$

$$\text{onde: } A = \sqrt{td} \text{ e } B = (F * A * \sqrt{2} * \sqrt{D_{AC}}) / I * 1E-3.$$

Os valores calculados de D_{Ac} e td para os dados da tabela 4.4 são:

$$D_{Ac} = 51.0e-10 \text{ m}^2/\text{s};$$

$$td = 0.27 \text{ s.}$$

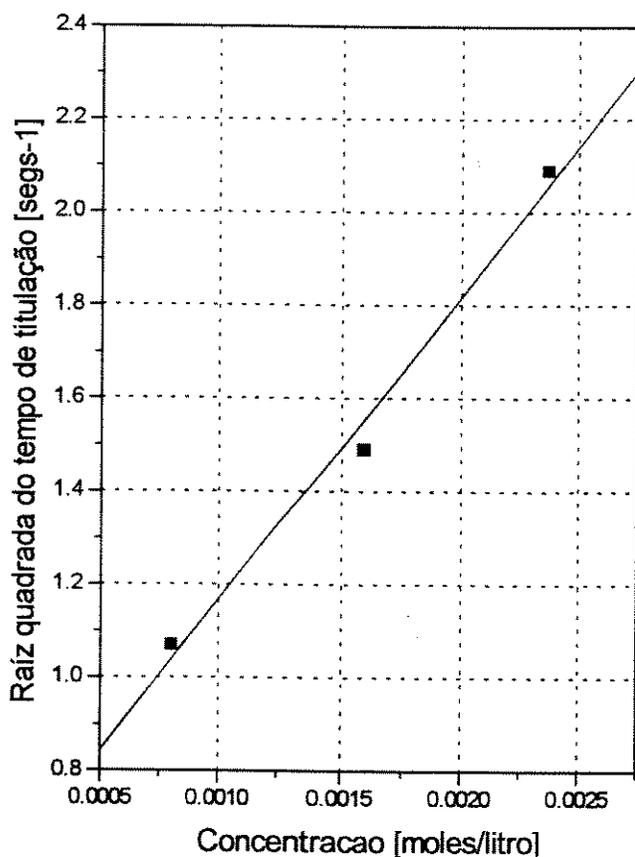


Figura 4.10 Curva de calibração, $I=15\mu A$

4.2 OBSERVAÇÕES

A fonte de corrente apresentou uma corrente de fuga de aproximadamente 20 pA; embora a quantidade seja muito pequena, esta constitui, de fato, uma fonte de erro durante a realização das medidas.

O mínimo nível de ruído permissível no sinal correspondente à segunda derivada da curva de titulação limita a faixa de concentração que pode ser medida pelo sistema. Este ruído é proveniente da fonte de alimentação do sistema e eventualmente de movimentos involuntários na solução. O sistema proposto garante a determinação de concentrações de ácido acético (HAc) até 0.007 M.

Outra importante observação, que vale a pena mencionar, diz respeito às interferências apresentadas na segunda derivada da curva de titulação durante os experimentos no início deste trabalho. Isto porque foi usado somente um pulso positivo de corrente para realizar as titulações, o que ocasionou tempos de titulação errôneos. A figura 4.11 apresenta este tipo de erro para experimentos realizados usando 5 e 10 μA .

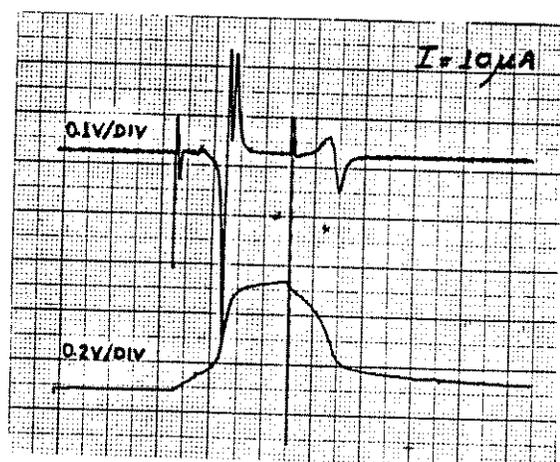
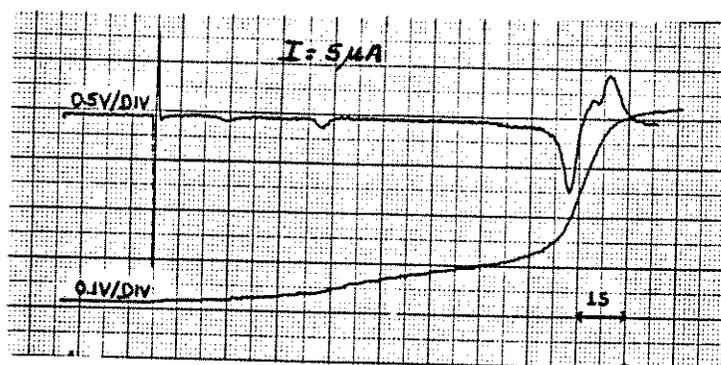


Figura 4.11 Interferências observadas durante uma titulação coulométrica usando somente um pulso de corrente.

Intuitivamente, as supracitadas observações fizeram com que cada experimento fosse iniciado com aproximadamente as mesmas condições eletroquímicas, procurando-se obter resultados reproduzíveis. Por esta razão, foi proposto que se realizasse automaticamente uma titulação coulométrica com um pulso positivo de corrente seguido de um outro negativo da mesma magnitude, sendo este experimento repetido a cada minuto (ver mais detalhes no tópico 4.3).

Esta proposta foi levada a cabo usando um circuito integrado LM555 trabalhando em modo monoestabilizador. O circuito provê um pulso de redisparo a aproximadamente cada minuto. Foram usados adicionalmente um CI 4006 (chave CMOS) e um inversor. A configuração usada é mostrada na figura 4.12.

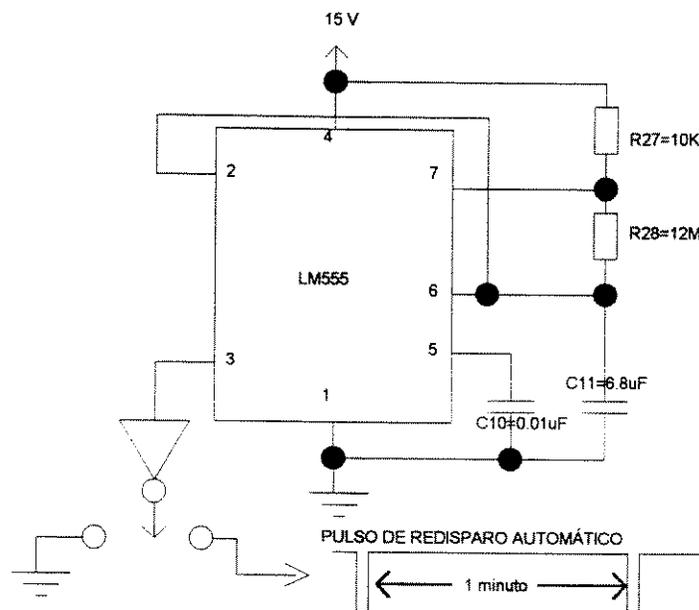


Figura 4.12. Circuito de redisparo automático do sistema coulométrico

Os valores usados foram $R27= 10K\Omega$, $R28=12M\Omega$, $C10=0.01\mu F$ e $C11= 6.8\mu F$. Estes valores proporcionam um tempo de carregamento ("um" lógico) dado por: $t_c=0.693(R27+R28)C11$, e um tempo de descarregamento ("zero" lógico) dado por: $t_d=0.693(R28*C11)$.

4.3 DISCUSSÃO

O sistema de medição baseado em ISFETs proposto, tem permitido avaliar o comportamento eletroquímico do microsensor coulométrico, assim como verificar a validade da teoria.

Inicialmente, descreveremos os fenômenos que podem estar ocorrendo durante a operação do dispositivo para ter uma idéia da complexidade deste. Assim, para realizar uma titulação coulométrica é necessário ter uma fonte de corrente e gerar um pulso coulométrico relativamente constante, o qual é aplicado entre o contraeletrodo e o eletrodo gerador do sistema. Este pulso de corrente produz eletrólise da água (reações de óxido-redução nos eletrodos), gerando conseqüentemente íons OH^- e H^+ no cátodo e ânodo respectivamente. Esta geração de íons vem acompanhada da produção de moléculas gasosas (ver equações 3.5 e 3.6), as quais afetam a livre difusão e ainda poderiam causar convecção. Isto, em princípio, demonstra ser uma fontes de erro importante enquanto à reprodutibilidade dos resultados. Por outro lado, é também provável neste tipo de medida que ocorram reações adicionais no eletrodo atuador deteriorando a eficiência da corrente de maneira incontrolável, levando novamente a resultados imprecisos. Uma forma de solucionar estes inconvenientes foi reportado em [2], onde foi proposto usar materiais eletro-ativos como material para o eletrodo atuador, como por exemplo, óxido de iridium.

Como já foi comprovado, o pH inicial da solução é dado pela quantidade do ácido dissolvido nesta; entretanto, a geração de íons OH^- no cátodo neutraliza este justamente acima da superfície do eletrodo, produzindo uma variação em pH, a qual é detectada pelo respectivo ISFET, originando desta forma a correspondente curva de titulação.

Durante o experimento de titulação, uma nuvem de íons OH^- é gerada na superfície do eletrodo de ouro (Au). Considera-se que estes íons OH^- se difundem em direção à porta do ISFET. A distância média quadrática percorrida por um íon OH^- pode ser expressa pela equação de Einstein-Smoluchowski [1], sendo igual à raiz quadrada de $2 \cdot D_{\text{OH}^-} \cdot t$. Assim, a distância entre o eletrodo e a porta do ISFET determina principalmente o tempo de atraso na resposta do sensor coulométrico. Este tempo de atraso foi determinado na prática, sendo em média igual a 400 milisegundos. Por outro lado, o ácido acético (HAc) também deve apresentar uma tendência em se difundir em direção à porta do ISFET devido ao gradiente de pH como consequência da produção de íons OH^- na superfície do eletrodo. Assim, a velocidade resultante entre a interação da difusão dos íons OH^- (em direção ao corpo da solução) e dos íons acetato Ac^- (em direção à superfície do eletrodo), junto com a taxa de neutralização, serão outros parâmetros determinantes do atraso na resposta do sensor e da própria resposta do dispositivo. O tempo de atraso foi calculado teoricamente, através da equação 3.9, usando o coeficiente de difusão do íon OH^- [3], o valor obtido, então, foi de 48 milisegundos. Esta diferença pode ser explicada com um modelo mais complexo que considere os parâmetros descritos acima.

A largura do pulso de corrente deve ser maior que o tempo de titulação; isto significa que, uma vez que o tempo de titulação é alcançado, a superfície do eletrodo de Au continuará produzindo um excesso de íons OH^- , como pode ser visto na figura 4.13.

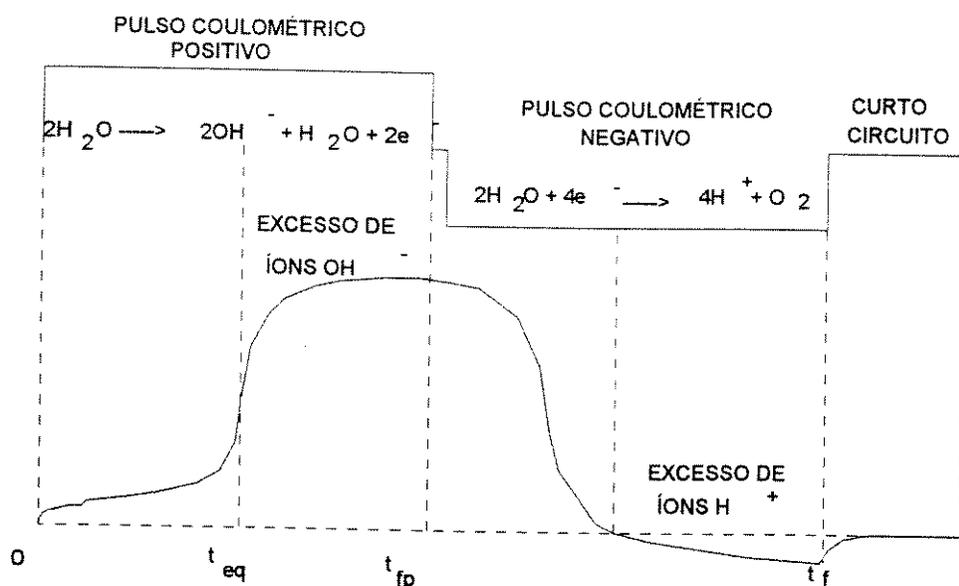


Figura 4.13 Análise do mecanismo de operação do sensor coulométrico

Em experimentos iniciais, usando somente um pulso positivo de corrente, este excesso de íons OH⁻ causou tempos de titulação errados. Nesse caso, depois de cada experimento a solução foi misturada manualmente para ajudar a difusão dos íons em excesso e, além disso, um certo tempo foi esperado para realizar o experimento subsequente em condições aproximadamente iguais às anteriores. Destas experiências foi concluído que, neste tipo de experimento, movimentos mecânicos da solução influem na precisão dos resultados. Também pode-se dizer que as moléculas de hidrogênio e oxigênio produzidas nas reações de óxido-redução nos eletrodos introduzem reações irreversíveis nestes, diminuindo provavelmente a eficiência do pulso de corrente em uma nova titulação coulométrica. A influência desta evolução do gás no eletrodo depende, de forma considerável, das condições de sua superfície. Acredita-se que uma forma de otimizar os experimentos seria parar o pulso de corrente no momento em que se atinge o ponto de equivalência e produzir um pulso coulométrico negativo de igual magnitude e tempo de duração. Esta abordagem, na prática, é difícil de ser conseguida devido à resposta intrínseca do circuito eletrônico (da ordem de alguns milisegundos), a qual introduz, de qualquer maneira, um excesso de íons.

Por tudo isso, nossa abordagem consiste de um pulso duplo (positivo e negativo) de corrente procurando produzir aproximadamente as mesmas condições eletroquímicas ao final do experimento. Portanto, os íons H^+ gerados pelo pulso negativo reagiriam com o excesso de íons OH^- , neutralizando-os. Também os íon Ac^- seriam novamente hidratados, produzindo uma titulação reversa, como é mostrado na figura 4.14. Segundo os resultados, as condições iniciais são praticamente atingidas; contudo, ainda assim um excesso de íons H^+ é esperado e observado ao final dos experimentos. Para resolver este problema foi proposta a realização de um curto circuito entre ânodo e cátodo da cela eletroquímica, logo depois do experimento concluído. Como consequência deste curto circuito, uma pequena corrente elétrica deverá fluir entre os dois eletrodos, produzindo novamente eletrólise da água, com a respectiva geração de íons H^+ e OH^- ; este fato neutralizará o excesso de íons H^+ atingindo-se desta forma as mesmas condições eletroquímicas.

4.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bockris O'M. J. and Reddy A.K.N., "Modern Electrochemistry", Vol.1, Plenum Press, New York, 1970.
- [2] Olthuis W., "Iridium oxide based coulometric sensor-actuator systems", Tese de doutorado, Universidade de Twente, Holanda, 1990.
- [3] Moore W., "Physical Chemistry", 1972

CAPÍTULO 5

CONTEÚDO

5. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR COULOMÉTRICO BASEADO NUM PROCESSO PADRÃO DE FABRICAÇÃO DE ISFETs

5.1 INTRODUÇÃO

5.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR COULOMÉTRICO

5.2.1 Confecção das máscaras

5.2.2 Procedimento padronizado de limpeza

5.2.3 CVD a baixa temperatura - Processo SILOX

5.2.4 Delimitação da área ativa (MASK1)

5.2.5 Delimitação da área de porta do ISFET (MASK2)

5.2.6 Difusão e oxidação

5.2.7 Implantação iônica

5.2.8 Deposição da camada de tântalo (Ta), oxidação e delimitação da porta de óxido de tântalo Ta₂O₅ do ISFET (MASK3)

- 5.2.9 Deposição das camadas de titânio (Ti) e prata (Ag) e delimitação do eletrodo atuador (MASK4)**
- 5.2.10 Deposição da camada de ouro (Au) e delimitação do eletrodo atuador (MASK4)**
- 5.2.11 Delimitação das janelas de contato (MASK5)**
- 5.2.12 Deposição da camada de alumínio (Al) e delimitação dos contatos do ISFET (MASK6)**
- 5.2.13 Deposição da camada de “polyimide” e delimitação da área do eletrodo de ouro (Au), em contato com a solução (MASK7)**

5.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR COULOMÉTRICO BASEADO NUM PROCESSO PADRÃO DE FABRICAÇÃO DE ISFETs

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo descreve-se o processo de fabricação padrão de ISFET desenvolvido na Universidade de Twente na Holanda [1]. Este processo padrão tem sido modificado com o acréscimo de algumas etapas para a fabricação do sensor coulométrico.

Em um processo de fabricação de ISFETs existem duas partes fundamentais:

- a elaboração da estrutura do transistor, a qual inclui a realização de, entre outras etapas: delimitação de áreas ativas, óxido fino, delimitação de janelas de contato e metalização. Deseja-se que estas etapas sejam realizadas com processos de fabricação padrões de circuitos integrados.
- a elaboração da camada seletiva, a qual é a parte mais crítica na fabricação do sensor, considerando que deve existir compatibilidade entre estas duas partes fundamentais.

As camadas dielétricas mais usadas para determinação do pH são: SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 [2] e alguns tipos de vidros BSG ("Borosilicate glasses") [3]. Estes filmes finos são preparados por duas técnicas diferentes: deposição física de vapor (PVD - evaporação e "sputtering") e deposição química de vapor (CVD).

5.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR COULOMÉTRICO

5.2.1 Confeção das máscaras

O leiaute do sensor coulométrico foi desenhado com um software específico para projeto de circuitos integrados. Já as repetições das formas geométricas do sensor foram calculadas e delimitadas na área total útil da lâmina de silício através de outro software, que também calcula o número de "flashings" requeridos pelo gerador de padrões (Gyrex-EO-1) para cada máscara. Em seguida, estas repetições foram gravadas sobre uma placa de vidro com uma camada fotosensível na superfície, através de um processo fotolitográfico. Ao se revelar esta gravação obteve-se as máscaras. O diagrama de blocos da figura 5.1 apresenta o sistema utilizado na confecção das máscaras.

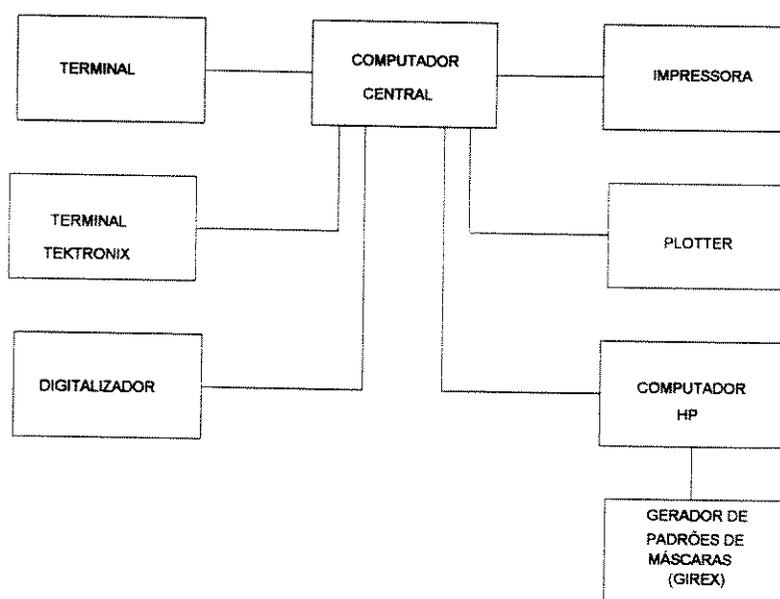


Figura 5.1 Diagrama de blocos do sistema de geração de máscaras.

5.2.2 Procedimento padronizado de limpeza

Este procedimento de limpeza da superfície da lâmina inclui os seguintes passos:

- a lâmina é colocada em um porta-lâminas e submersa por aproximadamente 5 minutos em ácido nítrico combinado com NO_2 dissolvido e uma pequena quantidade de água ("fuming") 95% para remover componentes orgânicos;
- em um segundo béquer, também com ácido nítrico combinado com NO_2 dissolvido e uma pequena quantidade de água ("fuming") 95%, a lâmina é submersa por mais 5 minutos para remover completamente eventuais resíduos de componentes orgânicos;
- a lâmina é exposta a uma ducha de água deionizada por alguns segundos para que se remova o ácido que ainda permanece na lâmina; posteriormente a lâmina é colocada numa cascata de água deionizada por três minutos. Um sensor de condutância eletrolítica localizado ao final da cascata permite manter a condutância abaixo de $0.1\mu\text{S}$;
- Da cascata de água deionizada, a lâmina é levada diretamente a outro béquer que contém ácido nítrico 70% a uma temperatura de 110°C (temperatura de ebulição do referido ácido) por dez minutos. Este passo é usado para remover partículas metálicas da superfície da lâmina, tais como Na^+ , K^+ , Fe, etc;
- Novamente a lâmina é levada à cascata de água deionizada por três minutos;
- Por último, há a secagem por "spinning".

Ao final da limpeza espera ter-se uma fina camada de SiO_2 (óxido nativo), a qual deve ser removida porque atua como barreira para difusão de íons de B (boro) e P (fósforo). Portanto, é realizada uma corrosão com HF dissolvido em água (1:20) por alguns segundos. O procedimento é controlado observando-se a variação do comportamento hidrofílico para um outro hidrofóbico.

Depois, a lâmina é colocada na ducha de água deionizada por alguns segundos para remover a solução de HF, sendo posteriormente levada para a cascata. Por fim, é feita a secagem da lâmina.

5.2.3 CVD a baixa temperatura - Processo SILOX

A figura 5.2 ilustra esquematicamente o sistema CVD usado no processo SILOX. Nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), diborana (B_2H_6), silana (SiH_4) são injetados dentro da câmara; o suporte onde se encontra a lâmina de silício é aquecido a uma temperatura de $425^\circ C$. As reações de silana e diborano com oxigênio permitem a deposição superficial, na lâmina, de óxido de silício (SiO_2) dopado com Boro (B). Devido à baixa taxa do fluxo de boro ($35\text{ml/min } B_2H_6$) é necessário saturar a câmara de vidro com B_2H_6 antes que a deposição seja realizada. Posteriormente, a lâmina é colocada no suporte por um (01) minuto para se obter uma camada de 1200Å . Com o mesmo procedimento, é depositada uma segunda camada de óxido de silício (SiO_2) não dopado de aproximadamente 4000Å para prevenir a difusão dos íons de boro (B) para fora da lâmina. Na deposição desta segunda camada são injetados nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e silana (SiH_4) durante 4 minutos. Nos 30 segundos finais é injetado N_2 ("flushing"). O perfil global do dispositivo devido a esta dupla camada é visto na figura 5.3.

Finalmente, uma etapa de recozimento é requerida para densificar o filme de óxido, isto é feito levando as lâminas ao forno durante uma hora em N_2 a $650^\circ C$.

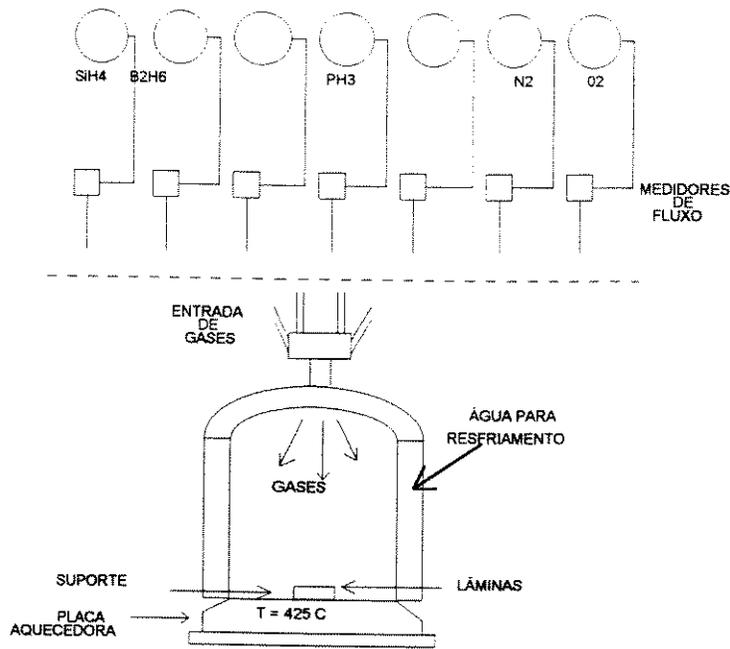


Figura 5.2 Diagrama esquemático do sistema CVD utilizado no processo SILOX.

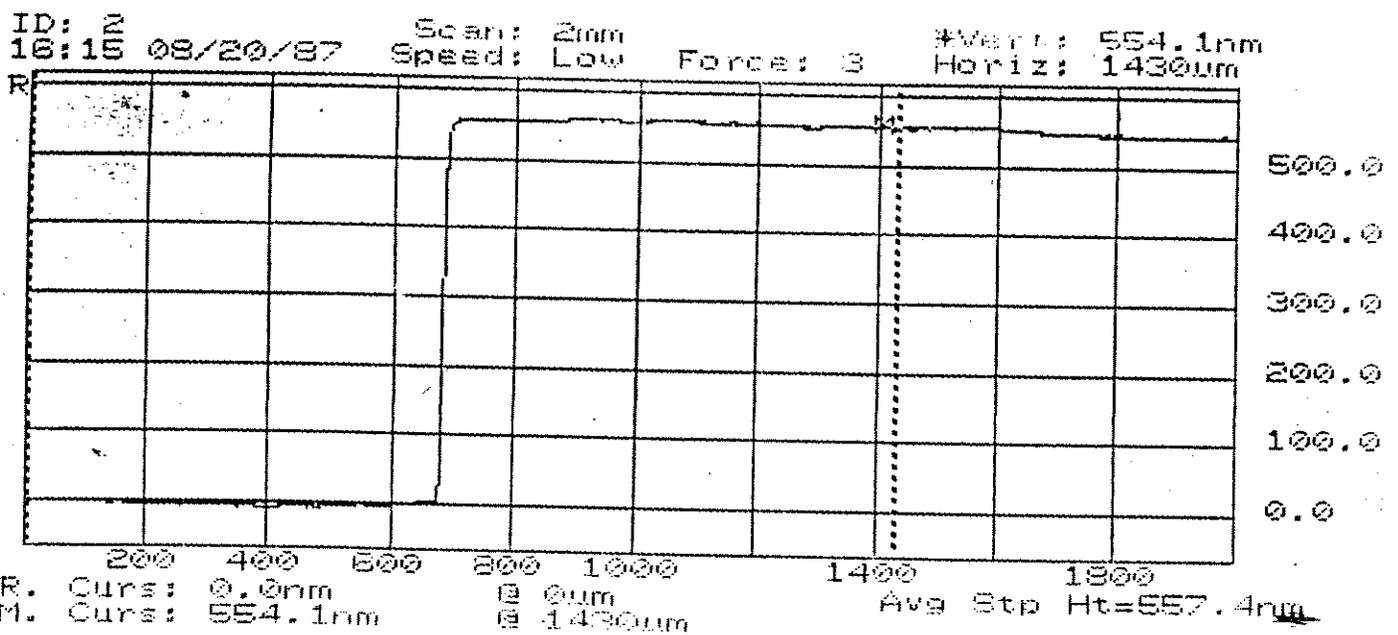


Figura 5.3 Perfil da camada de óxido obtida pelo processo SILOX.

5.2.4 Delimitação da área ativa - fonte, dreno e porta - (MASK1)

Procedeu-se sequencialmente da seguinte forma:

- I. Realizou-se um processo fotolitográfico que inclui as seguintes etapas:

Depositam-se algumas gotas de HMDS ("Hexa Metyl Di Silazane") sobre a superfície de cada lâmina submetida a 400 rpm durante 10 segundos. O filme de HMDS serve para se conseguir uma boa aderência do fotorresiste positivo.

O fotorresiste positivo é depositado submetendo-se cada lâmina a 400 rpm durante 20 segundos. Depois, este fotorresiste é recozido a 90 °C durante 20 segundos.

Neste momento alinha-se a máscara MASK1 e, em seguida, expõe-se o conjunto máscara/lâmina à luz ultravioleta ($2\text{mW}/\text{cm}^2$) por 8 segundos.

Feito isto, revela-se o fotorresiste com uma solução livre de metais de "t-butyl-ammonium hidroxide" (MF312) diluída em água (1:1) por 30 segundos.

Após a revelação cada lâmina é submetida a uma limpeza com água deionizada (ducha) durante 2 minutos, secada com "spinning" e levada ao microscópio para checagem da revelação. Novamente, as lâminas são recozidas a 135°C por 30 minutos para obter um bom fotorresiste.

II. As lâminas são submetidas a uma solução corrosiva de HF/NH₄F (1:6). Antes, contudo, esta solução é aplicada a uma lâmina de teste para determinar o tempo de corrosão do resto das lâminas. Este tempo é determinado observando-se a mudança do caráter hidrofílico para hidrofóbico na superfície da lâmina de teste. Neste caso o tempo medido foi de 2 minutos.

III. Submete-se as lâminas à ducha, cascata de água e posterior secagem.

IV. Checagem da fotogração com microscópio.

V. Procedimento padronizado de limpeza (ver tópico 5.2.2).

VI. Para remoção da camada de óxido nativo formado nas áreas ativas utiliza-se uma solução de HF/água (1:20) por alguns segundos.

LÂMINA DE TESTE

CORROSÃO

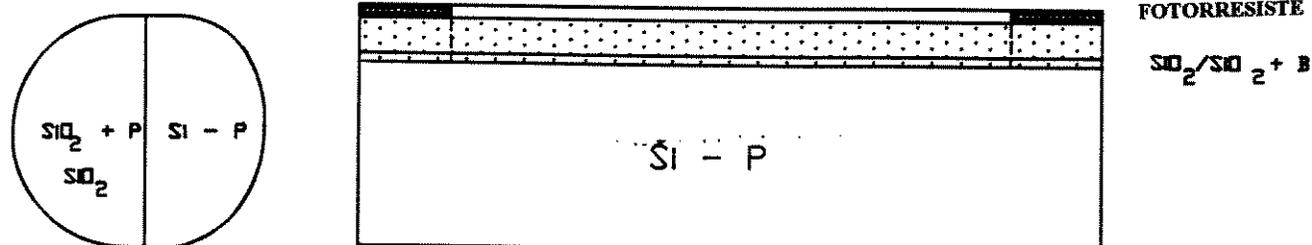


Figura 5.4 Representação esquemática da delimitação da área ativa

VII. Vale ressaltar que esta etapa deve ser realizada sem intervalo de tempo em relação à etapa anterior, para evitar um novo crescimento de óxido nativo, ou seja, logo após aquela remoção, deposita-se uma nova camada de óxido de silício (SiO₂) com impurezas de fósforo (P) usando a técnica CVD a baixa temperatura. Neste caso é usada "phosphina" (PH₃) a 375°C por 1.15 minutos para formar uma camada de 1200Å.

VIII. Outra camada de 4000 Å de óxido de silício (SiO₂) não dopado é depositada para prevenir contaminação do forno pelas impurezas de fósforo (P) durante o processo térmico de difusão. A dita camada de óxido de silício (SiO₂) de 4000 Å é obtida em 4 minutos.

IX. As lâminas são novamente recozidas a 650°C por uma hora, para densificar o óxido de silício (SiO₂).

X. Por fim, as lâminas são limpas conforme o procedimento padronizado (ver tópico 5.2.2).

A figura 5.4. apresenta esquematicamente a etapa de corrosão da etapa para delimitação da área ativa.

5.2.5 Delimitação da área de porta do ISFET (MASK2)

- I. Realizou-se um processo fotolitográfico igual ao descrito na MASK1.
- II. Em seguida, é feita uma corrosão com solução de HF/NH₄F (1:6) dissolvida em água para remoção do óxido de silício (SiO₂) as áreas de porta.
- III. Após a corrosão as lâminas são levadas à cascata de água e secas por "spinning".
- V. Depois, procede-se à limpeza padrão (ver tópico 5.2.2).

O resultado total desta etapa é apresentado na figura 5.5.

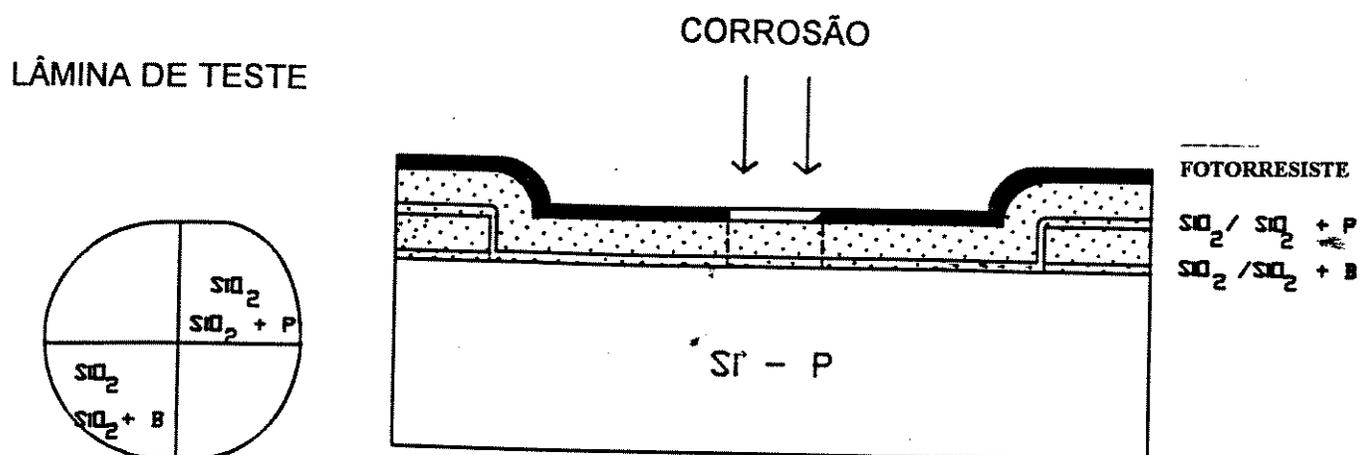


Figura 5.5 Representação esquemática da definição da área de porta do ISFET.

5.2.6 Difusão e crescimento do óxido de porta

Os fornos são programados a uma temperatura de 1150°C para difundir as impurezas contidas nas camadas de óxido de silício (SiO_2) anteriormente depositadas nas lâminas. Depois que o forno atinge a temperatura desejada, as lâminas são colocadas dentro deste por 15 minutos em um ambiente com oxigênio (O_2) e mais 25 minutos em um ambiente com nitrogênio (N_2) para recozimento. Assim, os anéis de guarda P^+ e as difusões N^+ são obtidos junto com uma camada de aproximadamente 700Å de óxido de silício (SiO_2). Para a retirada das lâminas é feito um processo de resfriamento gradual do forno até 800°C. usando-se uma rampa de controle de 15°C /minuto. Desta forma evita-se o "stress" nas lâminas, assim como a formação de "estados de interface" na interface Si/SiO_2 . O resultado desta etapa é apresentado na figura 5.6.

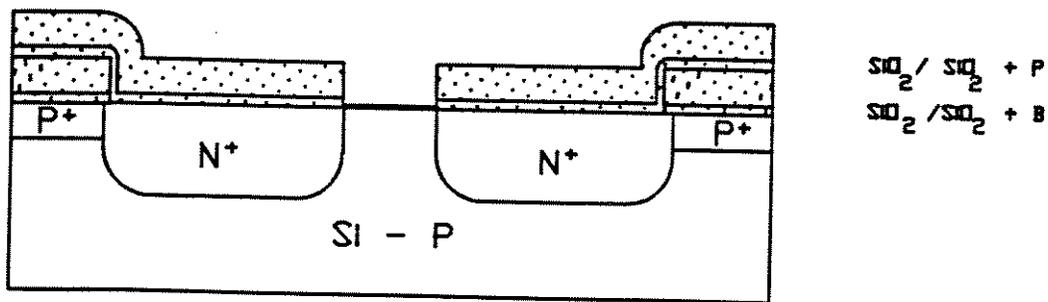


Figura 5.6 Representação esquemática dos resultados da difusão e oxidação

5.2.7 Implantação iônica

ISFETs tipo depleção são fabricados utilizando-se implantação iônica para se obter a camada metalúrgica na sua área de porta. Para tanto, precisou-se de uma dose

de $4E11$ impurezas/cm² com uma energia de aproximadamente 100Kev. Posteriormente as lâminas são submersas numa solução de HNO₃ a uma temperatura de 110 °C para remover possíveis partículas metálicas resultantes desta implantação. Por fim, é realizada uma etapa de recozimento durante 30 minutos a uma temperatura de 900 °C em um ambiente com nitrogênio. A figura 5.7 apresenta uma secção transversal mostrando o resultado até esta etapa.

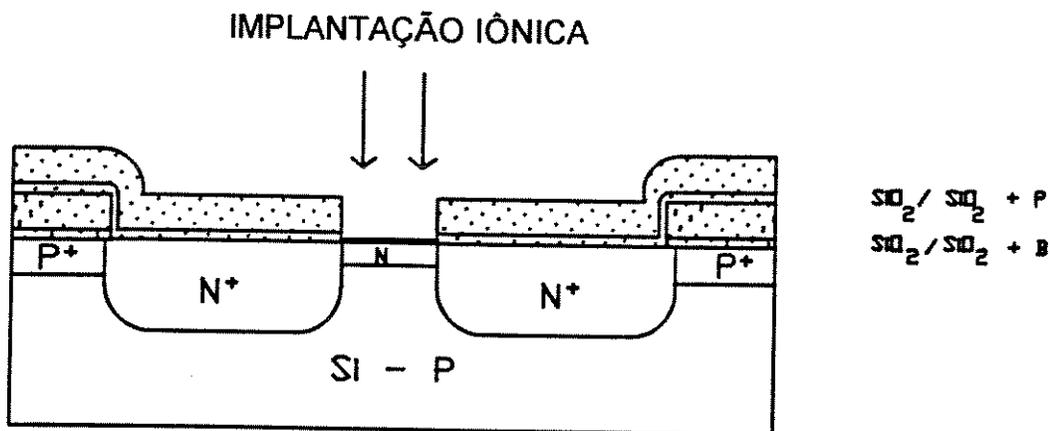


Figura 5.7 Representação esquemática da estrutura após a implantação iônica

5.2.8 Deposição da camada de tântalo (Ta), oxidação e delimitação da porta de óxido de tântalo (Ta₂O₅) do ISFET (MASK3)

Em seguida é depositada uma camada de tântalo (Ta) de aproximadamente 500 Å a qual é posteriormente oxidada para formar a região de porta sensível a íons H⁺ do ISFET.

I. Nesta etapa foram utilizados dois tipos de máscaras:

- A primeira, conhecida como "shadow mask", consiste de uma lâmina de silício na qual foram feitos orifícios por corrosão úmida. Esta máscara permite a deposição direta da camada de tântalo (Ta) na sua correspondente área de porta do chip.

- O segundo tipo de máscara consiste daquela geralmente utilizada em fotolitografia, ou seja, a correspondente MASK3 para delimitação da porta de óxido de tântalo (Ta_2O_5) do ISFET. Para este tipo de máscara observa-se um processo fotolitográfico similar ao descrito no tópico 5.2.4 de acordo com o resumo abaixo (considere-se, em princípio, que houve uma prévia deposição da camada de tântalo - Ta)

- HMDS, 400 rpm; $t=20''$.
- Fotorresiste positivo, 400 rpm; $t=20''$.
- Recozimento, $t=20''$; $T=90\text{ }^\circ\text{C}$.
- Alinhamento da MASK3; exposição à luz ultravioleta, $t=8''$.
- Revelação com MF312/água (1:1), $t=30''$.
- Enxágüe e secagem com "spinning".
- Checagem do passo anterior com microscópio.
- Recozimento $t=30'$; $T=150\text{ }^\circ\text{C}$.

Aqui a temperatura é maior para dificultar a danificação do fotorresiste quando o tântalo (Ta) está sendo removido.

II. Em seguida, é feita a corrosão do tântalo com a solução de HF/HNO₃/H₂O (1:1:4).

III. O fotorresiste remanescente na área de porta do ISFET é removido colocando-se as lâminas numa solução de PRS ("Positive Resist Stripper") submetida a ultrasom. Neste caso o método normal utilizado com ácido nítrico não é viável, porque este pode corroer a camada de tântalo (Ta). Paralelamente, o forno é programado a uma temperatura de 500 °C para oxidação da camada de tântalo (Ta). Para isto é necessário se ter um ambiente com oxigênio (O₂). O resultado desta etapa é apresentado na figura 5.8.

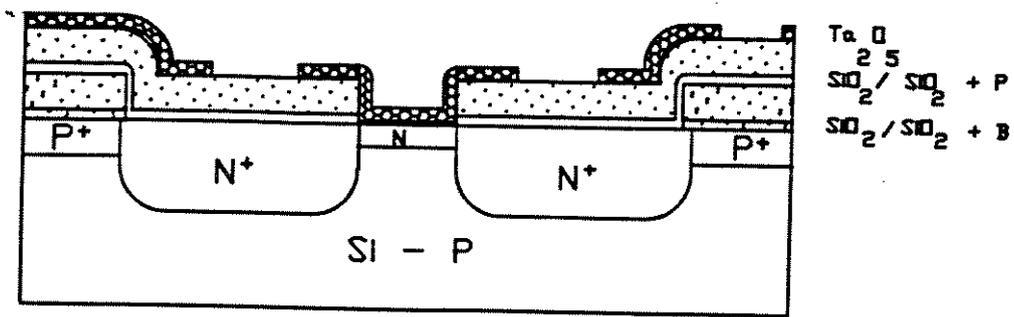


Figura 5.8 Representação esquemática da região de porta sensível a íons H⁺ do ISFET (Ta₂O₅)

Um perfil global na área de porta do dispositivo é mostrado na figura 5.9.

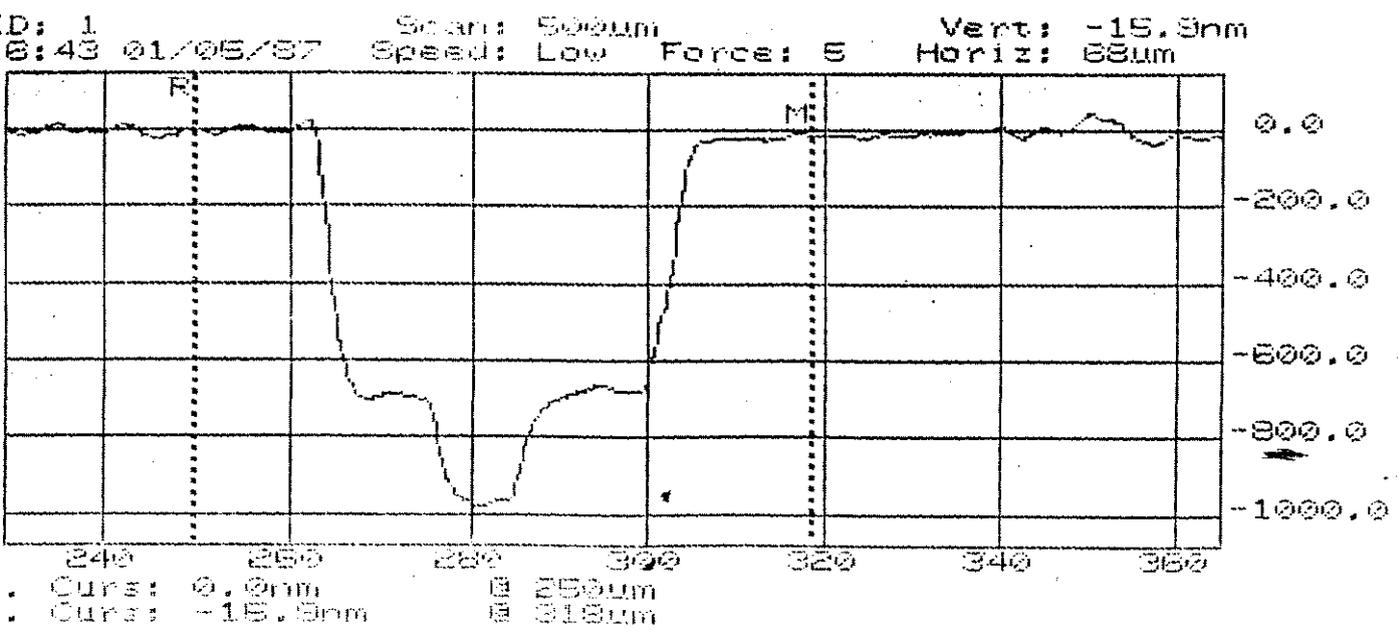


Figura 5.9 Perfil global na área de porta do ISFET.

5.2.9 Deposição das camadas de titânio (Ti) e prata (Ag) e delimitação do eletrodo atuador (MASK4)

Mediante um processo de evaporação são obtidas uma camada de aproximadamente 50Å de titânio (Ti) e uma camada de aproximadamente 1500Å de prata (Ag). Estas camadas metálicas são usadas para se obter uma boa aderência da camada de ouro (Au) sobre o óxido de tântalo (Ta₂O₅) e para proteção do ISFET contra átomos de ouro móveis. Esta camada de ouro (Au) corresponde ao eletrodo atuador do sensor coulométrico.

I. O processo fotolitográfico usado com esta máscara é semelhante a aquele do tópico 5.2.4, como pode-se ver no seguinte resumo:

- HMDS, 400 rpm; t=20".
- Fotorresiste positivo, 400 rpm; t=20".
- Recozimento, t=20"; T=90 °C.
- Alinhamento da MASK4; exposição à luz ultravioleta, t=8".
- Revelação com MF3 12/água (1:1), t=30".
- Enxágüe e secagem com "spinning".
- Checagem do passo anterior com microscópio.

II. Em seguida corrói-se a camada de prata (Ag) com uma solução obtida a partir de 12 g de FeNO₃ dissolvido em 200 ml de água, durante 3 minutos. Esta corrosão é realizada fora da sala limpa para evitar contaminação de metais nas primeiras etapas.

III. Uma outra corrosão é feita com uma solução de HF e água (1:20) durante 5 segundos, para delimitar a camada de titânio (Ti).

IV. Finalmente remove-se o fotorresiste com acetona e as lâminas são secas por "spinning"

5.2.10 Deposição da camada de ouro (Au) e delimitação do eletrodo atuador (MASK4)

Novamente é usado o processo de evaporação, desta vez, para se obter uma camada de ouro (Au) de 1500Å.

I. A fotolitografia é igual àquela do tópico anterior (5.2.9).

II. A corrosão da camada de Au é realizada a 45°C com uma solução de KI/I₂/água (20g/0.2g/200ml) continuamente misturada, durante 3 minutos.

III. O fotorresiste é removido com acetona e as lâminas são secas por "spinning".
O resultado desta etapa é apresentado na figura 5.10.

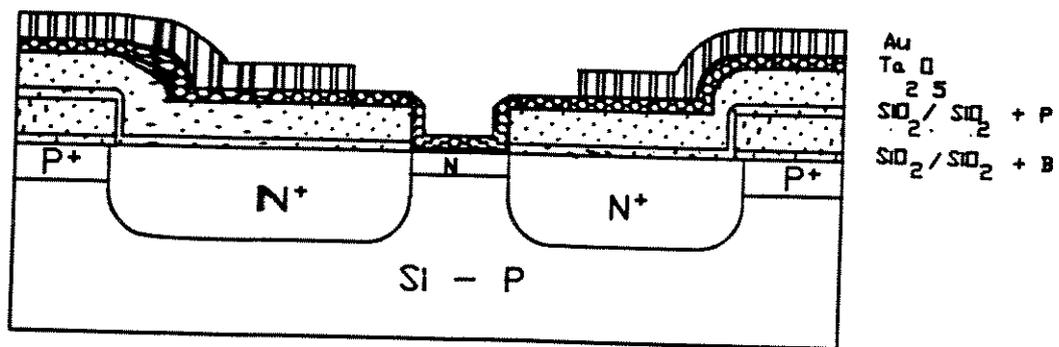


Figura 5.1 O Representação esquemática da definição do eletrodo de Au.

5.2.11 Definição das janelas de contato (MASK5)

I. Mais uma vez o processo fotolitográfico é igual àquele apresentado no tópico 5.2.10.

II. Logo após, é feita a corrosão úmida das camadas duplas de $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2+\text{B}$ e $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2+\text{P}$ com uma solução de $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ (1:6) durante 6 minutos. O tempo de corrosão é determinado observando-se a corrosão na lâmina de teste.

III. Em seguida o fotorresiste é removido com acetona e as lâminas são secas por "spinning".

IV. Finalmente as lâminas são colocadas em uma solução de HF e água (1:20) por alguns segundos para remover qualquer formação de óxido nativo nas janelas de contato.

Esta etapa é apresentada esquematicamente na figura 5.11.

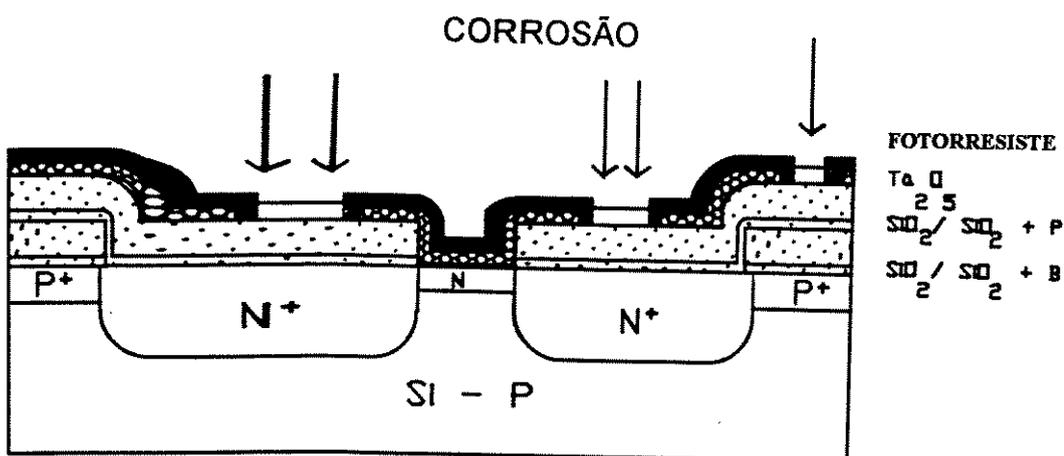


Figura 5.11 Representação esquemática da delimitação das janelas de contato

5.2.12 Deposição da camada de alumínio (Al) e delimitação dos contatos do ISFET (MASK6)

I. O processo fotolitográfico, neste caso, obedece aos seguintes passos:

- HMDS 400rpm; $t = 10''$.
- Fotorresiste positivo, 400rpm, $t = 20''$.
- Recozimento por 20 minutos; $T = 90^{\circ}\text{C}$.
- Alinhamento da máscara MASK6 e exposição a luz ultravioleta $t = 8''$.
- Enxágüe e secagem por "spinning".

II As lâminas são colocadas em uma solução de clorobenzeno por 5 minutos para fortalecer a superfície do fotorresiste e fazer "liftoff". O uso desta técnica foi necessário porque a corrosão usual de alumínio (Al) danificaria a camada de ouro (Au).

III. Revela-se o fotorresiste usando uma solução de MF312 e água (1:1) por um (01) minuto. Posteriormente as lâminas são levadas a uma solução de MF312 e água (1:2) por mais um (01) minuto.

IV. Depois uma camada de alumínio (Al) com uma espessura de um (01) μm é depositada por evaporação.

V. Em seguida o fotoresist é removido com acetona e ultrasom durante 5 minutos. e posteriormente as lâminas são secas por "spinning".

VI Por fim, as lâminas são recozidas a uma temperatura de 450°C em um ambiente com nitrogênio úmido durante 30 minutos. Esta etapa é necessária para se-obter um bom contato ôhmico nas regiões de contato na fonte, dreno e substrato e para passivar estados de interface.

Esta etapa é apresentada esquematicamente na figura 5.12.

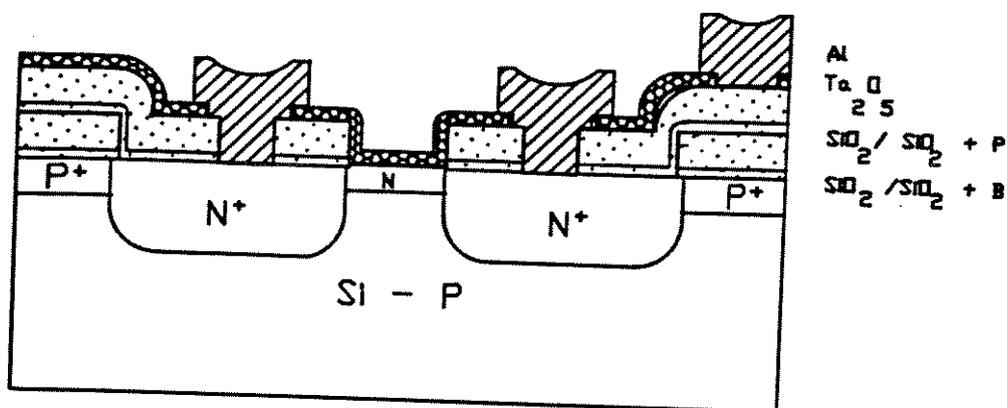


Figura 5.12 Representação esquemática da delimitação das linhas de metalização.

5.2.13 Deposição da camada de “polyimide” e delimitação da área do eletrodo de ouro (Au), em contato com a solução (MASK7)

I. Várias gotas de uma solução de MeOH/H₂O/“Aminopropyl silane” (190ml:10ml:1) foram depositadas em cada lâmina, sendo estas posteriormente submetidas a “spinning” por 20 segundos. Este tratamento objetivou uma melhor aderência do “polyimide”.

II. Depois é depositada uma camada de “polyimide” por “spinning” durante 1 minuto.

III. Em seguida a camada de “polyimide” é recozida a uma temperatura de 120 °C durante 1 hora.

IV. Após o recozimento do “polyimide”, é depositado o fotorresiste positivo a 400 rpm e durante um tempo de 20 segundos.

V. Este fotorresiste é recozido por por 20 minutos a uma temperatura de 90°C.

VI. A máscara MASK7 é alinhada e exposta à luz ultravioleta por 8 segundos.

VII. Revela-se o fotorresiste com uma solução de MF312 e água (1:1) durante 15 segundos.

VIII O fotorresiste é removido com acetona.

IX. Um último recozimento é realizado a uma temperatura entre 300-350 °C durante 60 minutos.

O resultado desta etapa é apresentado na figura 5.13

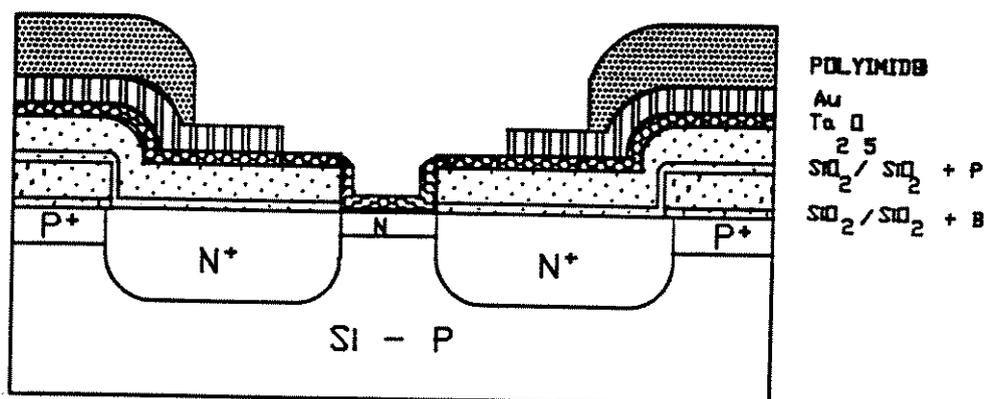


Figura 5.13 Representação esquemática da delimitação da área do eletrodo atuador em contato com a solução

A figura 5.14 apresenta o leiaute final do sensor coulométrico.

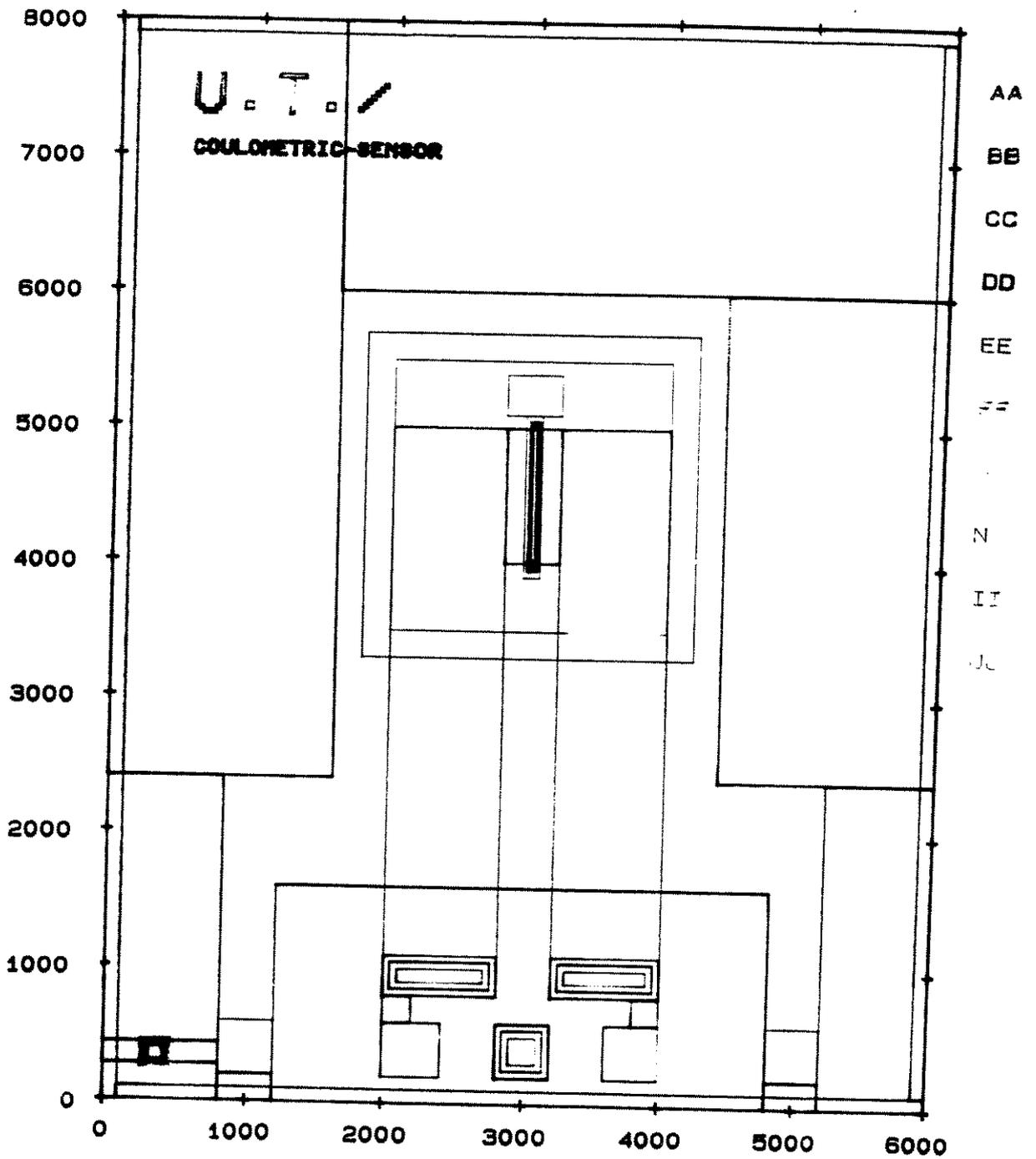


Figura 5.14 Leiaute final do sensor coulométrico.

5.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Saaman A.A. "Het ISFET-fabricageproces en andere technologische aspecten binnen het project biosensoren", Rapport nr. 325, THT, Enschede.
- [2] De Rooij, N. F. and Bergveld P., "The influence of the pH on the surface state density at the SiO₂/Si interface",. Proceedings of the international Top Conference, 1978, New York, Pergamon, pp. 433-437.
- [3] Bousse, L., De Rooij, N. F. and Bergveld P., "Operation of chemically sensitive field effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface", IEEE transac. on electron devices, vol. ED-30, No. 70, October 1983.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Um sistema de medida baseado em ISFETs para detecção de ácidos e bases em soluções aquosas foi desenvolvido. O sistema envolve duas partes fundamentais: a) o projeto e fabricação do sensor coulométrico, e b) o projeto de um circuito eletrônico para processamento do sinal de saída dos ISFETs. O sensor coulométrico foi fabricado com um processo de fabricação padrão de ISFETs minimamente modificado e desenvolvido na Universidade de Twente na Holanda .

O sensor foi realizado num chip de silício de $3 \times 4 \text{ mm}^2$. Foi também apresentado um esquema de medida diferencial usando dois sensores coulométricos para minimizar os efeitos da temperatura e da luz sob a medida. Neste tipo de medida o eletrodo atuador, além de ser usado com propósitos coulométricos foi também usado como eletrodo de quase-referência. Assim qualquer instabilidade apresentada neste eletrodo é detetada pelos dois ISFETs e em seguida eliminada na saída pelo esquema diferencial. Neste trabalho foi demonstrado que o novo dispositivo é bastante promissor para a determinação de ácidos e bases em soluções, oferecendo precisão e velocidade de resposta. Todas estas características inerentes ao sensor são devidas principalmente ao ISFET, o qual tem um tempo de resposta da ordem de milissegundos.

Os fenômenos eletroquímicos envolvidos na operação do dispositivo proposto são bastante complexos; apesar disso, o modelo simples proposto dá uma idéia aproximada muito boa para verificação dos dados experimentais obtidos pelo sistema.

Os parâmetros importantes, a serem levados em conta em relação à vida útil do sensor coulométrico, são:

- encapsulamento do dispositivo,
- o elemento metálico usado como atuador.

O primeiro é um problema clássico, associado ao desenvolvimento não somente de ISFETs, mas de sensores integrados monolíticos em geral. Um grande número de trabalhos estão atualmente orientados para este campo.

O segundo ponto é muito importante no desenvolvimento deste novo sensor e suas futuras aplicações. O grau de contaminação do eletrodo atuador é determinado pelo material e tecnologia usados na deposição deste filme fino. Trabalhos neste sentido devem procurar abordar a compreensão das reações eletroquímicas particulares entre o material e a solução, conseqüentemente uma apropriada escolha do material é fundamental.