

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE, DEFENDIDA POR

PAULO ROBERTO SALIBA, E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA.

17/12/93 *W. Oliveira*
DATA E ASSINATURA DO ORIENTADOR

ESTUDOS PARA A DETERMINAÇÃO DE MONÓXIDO DE
CARBONO, USANDO-SE SENSORES QUÍMICOS
BASEADOS EM FIBRAS ÓPTICAS

TESE DE MESTRADO

PAULO ROBERTO SALIBA

ORIENTADOR: PROF. DR. WALACE ALVES DE OLIVEIRA (A.)

CAMPINAS - S.P.

- 1993 -

À minha família:

Elisete,

Ana Paula e

Carolina.

A G R A D E C I M E N T O

Agradeço, de modo muito especial, ao Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira, orientador deste trabalho, pela de dicação e paciência sempre presentes em todas as etapas do desenvolvimento da pesquisa. Agradeço, ainda, o incentivo e a confiança demonstrada.

ÍNDICE

	PÁGINA
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Monóxido de Carbono.....	01
1.1.1. Toxicidade do CO.....	01
1.1.2. Métodos para a determinação de CO.....	02
1.1.3. Características da determinação de CO no ar	07
1.2. Sensores Químicos de Fibras Ópticas (SQFO).....	08
1.2.1. Fibras Ópticas.....	08
1.2.2. Princípios ópticos usados.....	12
1.2.3. Configurações dos SQFO.....	17
1.2.4. Vantagens e desvantagens dos SQFO.....	20
1.2.5. Áreas de aplicação.....	21
1.3. Objetivo e Natureza do Trabalho.....	22
2. PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1. Imobilização do Reagente.....	23
2.2. Geração de CO.....	24
2.3. Amostragem do CO.....	24
2.4. Adaptador de Fibra Óptica para Uso com Espectrofo tômetro.....	26
2.5. Instrumentação para a Medida do Sinal Analítico..	26
2.6. Posicionamento dos Cabos de Fibra Óptica.....	29

	PÁGINA
2.7. Testes da Instrumentação.....	32
2.8. Procedimento Analítico.....	34
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
3.1. Espectro de Reflectância Difusa.....	35
3.2. Perfil do Sinal Analítico.....	35
3.3. Obtenção de Curvas de Calibração.....	38
3.4. Avaliação de Parâmetros Analíticos.....	38
3.5. Interferência do Oxigênio.....	43
3.6. Comparação com Outro Sensor.....	44
3.7. Determinação de CO em Amostras mais Diluídas.....	44
4. CONCLUSÕES.....	48
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

RESUMO

No presente trabalho foram realizados estudos visando o desenvolvimento de um sensor de fibra óptica para monóxido de carbono (CO). O trabalho experimental constou de estudos sobre a imobilização do reagente, geração de CO, desenvolvimento de instrumentação apropriada e procedimento analítico. O procedimento analítico constou de passar a amostra gasosa contendo CO através de cela de fluxo, a qual contém PdCl_2 imobilizado na superfície de papel indicador. O fluxo do CO através da cela causa a redução do Pd^{2+} e a conseqüente diminuição do valor da reflectância difusa, R. Curvas de calibração, na faixa de 4 a 100% (v/v) de CO foram estabelecidas, medindo-se R a 6 e 20 minutos. Os resultados foram interpretados usando-se a função de Kubelka-Munk, $F(R)$. Uma relação linear entre $F(R)$ e % de CO foi obtida com coeficientes de correlação iguais a 0,997 e 0,999 para as faixas de concentração 4-20 e 20-100% (v/v), respectivamente. Uma estimativa do desvio padrão absoluto obtido com 6 amostras contendo 20% de CO foi de 2%. Verificou-se ser desprezível a interferência do oxigênio do ar no procedimento estabelecido. Foram realizados também estudos preliminares para a utilização da metodologia para baixas concentrações. Concluiu-se que o sensor desenvolvido encontra utilidade na determinação de CO.

ABSTRACT

In this work, studies for the development of an optical fiber sensor for carbon monoxide (CO) were undertaken. The experimental work included: immobilization of the reagent, generation of CO, development of suitable instrumentation and analytical procedure. The experimental procedure consisted in passing the gaseous sample through the flow cell, which contains the immobilized PdCl_2 , in the surface of the indicator paper. The passage of CO through the cell causes reduction of Pd^{2+} and the decrease in the value of the diffuse reflectance, R. Calibration curves in the concentration range 4 to 100% (v/v) CO were obtained, by measuring R at 6 and 20 minutes. The results were interpreted by using the Kubelka-Munk function, $F(R)$. A linear relationship between $F(R)$ and % of CO was obtained, with correlation coefficients equal to 0.997 and 0.999 respectively for concentration ranges 4-20 and 20-100% (v/v). An estimate of the absolute standard deviation, calculated for 6 samples of 20% CO, was equal to 2%. The interference of oxygen was found to be negligible. Preliminary studies for using the procedure with low concentrations of CO were performed. It is concluded that the sensor developed in this work may find use for the determination of CO.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono, CO, é um gás que se origina da combustão incompleta de compostos de carbono¹. Ele é encontrado em atmosferas de áreas industriais e, especialmente, em ruas movimentadas de grandes cidades, oriundo dos gases de escapamento de veículos automotores.

Por causa da grande toxicidade do CO, existe muito interesse em métodos para a determinação de sua concentração.

1.1.1. Toxicidade do CO

O monóxido de carbono é classificado¹ como asfixiante químico e é um dos principais poluentes do ar. Os seus efeitos nefastos à saúde humana estão ligados ao fato de que ele compete com o oxigênio na combinação com a hemoglobina do sangue, uma vez que a afinidade pelo monóxido de carbono é cerca de 200 vezes maior que para o oxigênio². Reagindo com a hemoglobina, o monóxido de carbono forma a carboxihemoglobina e diminui a capacidade do sangue de transportar oxigênio. Os sintomas da exposição ao monóxido de carbono tem sido investigados pormenorizadamente². Mesmo baixos níveis de carboxihemoglobina já podem causar diminuição dos reflexos e da acuidade visual. Elevados índices de saturação do sangue poderão causar convulsões, coma e a morte.

O monóxido de carbono é inflamável, incolor, inodoro e

insípido, o que o torna um gás ainda mais perigoso para o homem, pois é difícil percebê-lo antes que tenha causado algum efeito nocivo à saúde.

Os padrões nacionais de qualidade do ar (Portaria Normativa nº 348 de 14/03/90, do IBAMA) estabelecem uma concentração máxima de monóxido de carbono no ar de trinta e cinco $\mu\text{L/L}$ para o tempo de exposição de uma hora e de nove $\mu\text{L/L}$ para oito horas de exposição. Entretanto, em muitas localidades brasileiras estes níveis são freqüentemente ultrapassados. Por exemplo, relatórios da CETESB³ indicam que na região metropolitana de São Paulo alguns locais freqüentemente ultrapassam estes níveis. Portanto, os riscos à saúde da população são enormes e sistemas para o monitoramento da concentração de monóxido de carbono nesses locais são muito importantes.

1.1.2. Métodos para a determinação de CO

Os métodos de determinação e avaliação da concentração de CO no ar são numerosos. Os principais procedimentos são indicados a seguir:

a) Uso de canários e pequenos camundongos japoneses como indicadores da presença do CO

Estes pequenos animais são rapidamente afetados pelo CO⁴. Embora não se trate obviamente de procedimento quantitativo, isto permite que seres humanos que trabalham em minas contaminadas por CO possam sair a tempo de se proteger dos efeitos letais de altas concentrações do gás.

b) Uso de gel indicador

É utilizado para rápida determinação colorimétrica. Conforme procedimento que foi bastante usado^{5,6}, sílica gel impregnada com molibdato de amônio e uma solução de ácido sulfúrico com paládio ou óxido de paládio, formam um silicomolibdato amarelo, o qual é reduzido a molibdênio azul, por ação do monóxido de carbono. A reação é catalisada pelo paládio.

Já os dosímetros passivos^{7,8} permitem o monitoramento de CO "in situ", pois são levados pelos trabalhadores expostos ao CO. O dosímetro com gel impregnado é montado num tubo portador, de tamanho semelhante ao de uma caneta. A mudança de cor é percebida pelo próprio trabalhador, o que permite o resguardo de sua saúde. Eles são chamados passivos porque o ar não é bombeado através dos dosímetros; a atmosfera ambiente é percebida pelos aparelhos, portanto, de forma passiva.

c) Métodos fotométricos e espectrofotométricos

Muitos métodos que envolvem medidas em fotômetros e espectrofotômetros são descritos na literatura. Em 1971, Lambert e Hamlin⁹ descreveram um método espectrofotométrico que envolve uma reação de redução pelo monóxido de carbono do $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, o qual reduz $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}]^-$ para $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}]^{2-}$. Mais tarde, ocorre a troca de ligante com 2,2'-dipiridil ou 1,10-fenantrolina para o complexo colorido muito estável $[\text{FeL}_3]$ o qual é medido espectrofotometricamente. Em 1974, Lambert e Wiens¹⁰ descreveram uma outra reação cujos reagentes consistem de tetracloropaládio II, iodato e leuco cristal violeta (4,4',4''-metildinetris (N, N'-dimetilanilina) que produzem cristal violeta em proporção a

concentração do CO e do tempo de reação.

Em 1975, Bell e outros¹¹ descreveram um método de permeação em membrana de silicone. A permeação do reagente permite a reação com CO da atmosfera ambiente, produzindo composto amarelo de prata. Após o período de exposição retorna-se ao laboratório e mede-se a intensidade da cor amarela, que é proporcional à concentração média de CO no ar.

Em 1976 Toma e outros¹² determinaram CO, reagindo com aquapentacianoferrato (II) que produz o complexo carboxipentacianoferrato (II).

Em 1977 Ramakrishna e Balasubramaniam¹³ utilizaram um procedimento espectrofotométrico baseado na redução do azobenzeno a hidrazobenzeno em presença de cloreto de paládio e rearranjo para benzidina em meio ácido. Benzidina é, então, tetrazotizada e acoplado com ácido 1-hidróxi-2-naftóico em meio alcalino para dar um corante vermelho com absorção máxima em 520 nm.

Em 1982 Walters¹⁴ determinou de maneira indireta a concentração de CO com espectrofotômetro pela medida do PdCl₂ em excesso, após 4 horas de reação. O cloreto de paládio em meio aquoso reage com CO, produzindo paládio metálico, dióxido de carbono e cloreto de hidrogênio.

Em 1984 Corsini e outros¹⁵ utilizaram um método empírico baseado na formação de um complexo carbonil de Rutênio (II) octoetilporfirina e mediram a diferença de absorvância a 393,5 nm entre o complexo e o reagente porfirínico.

Em 1986 Estes e Hardison¹⁶ discutiram métodos para a medida do CO em refinarias. Abordam o método do leuco cristal violeta¹⁰, o método Cacotelina¹⁷ e o método do p-sulfaminobenzoato¹⁸.

Em 1987 Pal e outros¹⁹ usaram o complexo prata-gelatina. O complexo prata-gelatina é reduzido pelo CO, dando produto colorido. A medida da intensidade da cor da prata estável possibilita a determinação da quantidade de CO que reagiu. Também em 1987 Lambert e outros²⁰ usaram o complexo paládio (II) - acetamida, o qual reage com CO em meio aquoso, formando simultaneamente paládio metálico (que é preto), CO e íon hidrogênio.

Em 1990 Selvapathy e Pitchai²¹ usaram um método espectrofotométrico rápido para a determinação de CO. O método baseia-se na redução de paládio (II) pelo CO e reação com pentóxido de iodo para produzir iodo. É um bom método químico para a determinação de CO em canos de descarga de automóveis ou chaminés de exaustão. O método, no entanto, não é suficientemente sensível para a determinação de CO no ar ambiente.

d) Métodos eletroanalíticos

Da mesma forma que os métodos espectrofotométricos, os métodos eletroanalíticos para a determinação de CO são bastante usados e descritos na literatura.

Em 1982 Oyabu e outros²² descreveram um sensor eletroquímico de multicamada preparado por precipitação direta de SnO₂ (5 µm) como uma pasta para formar uma superfície sensível. A sensibilidade do sensor é estendida pela inserção de um fio de platina no interior da camada de SnO₂. O sensor é preparado pelo método da tela de impressão.

Em 1983 Criddle e Crook²³ usaram sensores (celas) eletroquímicas no monitoramento da atmosfera de minas de carvão. Kuchnichi e Campbell²⁴ obtiveram resposta amperométrica para CO

utilizando eletrodo de resposta do tipo Clarck, para hidrogênio. A corrente máxima produzida pelo eletrodo para CO puro é 0,45 μA na voltagem polarizada ótima de 0,60 V. Krey e outros²⁵ usaram um transistor de óxido metálico semiconductor (MOS) de grande sensibilidade a 180° (75 mV para 0,1 Torr de CO no ar atmosférico). Zaromb e outros²⁶ determinaram CO no ar por Coulometria dinâmica. Para 18 a 200 $\mu\text{L/L}$ de CO, o erro foi de 7% com relação aos valores determinados por cromatografia gasosa.

Em 1984 Kuwata e outros²⁷ usaram um sensor potenciométrico de estado sólido com Fluoreto de Lantânio para pequenas concentrações de Hidrogênio e CO no ar, em baixas temperaturas (< 100° C). Nagoshima e Suzuki²⁸ usaram um detector eletroquímico de estado sólido. Etileno e H_2S interferem, mas podem ser removidos por peneira molecular de 5 Å; H_2 (< 1%), CH_4 e C_2H_6 (< 5%) podem ser tolerados. Bott e outros²⁹ determinaram CO pela condutividade elétrica causada pela absorção de gases sobre um cristal de ZnO . O sensor responde a CO (< 100 $\mu\text{L/L}$ no ar) e para H, mas é insensível a CH_4 (< 1%) e vapor d'água. O tempo de resposta é de 2 min. Turner e outros³⁰ usaram oxidação catalítica (por enzima) do CO a CO_2 e efetuaram medidas por voltametria cíclica.

Em 1985 Katsumoto e outros³¹ usaram um sensor seletivo para CO baseado em óxido de zircônio estabilizado e oxidação catalítica. O elemento sensível responde tanto a CO como H_2 e é preparado pelo encapamento do eletrodo de ZrO_2 da cela galvânica com SnO_2 , por oxidação catalítica. A resposta da f.e.m. do sensor contendo eletrodo coberto com catalisador é maior para CO (200 $\mu\text{L/L}$) do que para H (2000 $\mu\text{L/L}$).

e) Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica bastante usada para a determinação de CO. Ela fornece um meio rápido e fácil para determinação do número de componentes de uma mistura e a presença de impurezas em uma substância. Sua maior utilidade é qualitativa, no entanto, com cuidadosa calibração pode-se fazer medidas quantitativas. Os cromatógrafos a gás são equipamentos bastante sofisticados e com limite de detecção de 0,1-1000 µL/L. Vários trabalhos publicados ocupam-se em determinar CO por cromatografia gasosa³²⁻³⁵.

f) Infravermelho não dispersivo (NDIR)³⁶

É o método recomendado pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos e o de maior confiabilidade. Como as bandas de absorção de CO são muito estreitas e próximas, não podem ser diferenciadas por filtros simples. Por isto usa-se um analisador infravermelho de gás, que depende das propriedades de detectores pneumáticos seletivos³⁷. Deve-se tomar cuidados especiais na utilização do NDIR pois vapores de água interferem significativamente. Os equipamentos usados para monitoramento são relativamente dispendiosos.

1.1.3. Características da determinação de CO no ar

A concentração de monóxido de carbono no ar é bastante dinâmica e varia muito com as condições ambientais (por exemplo, densidade do tráfego e condições atmosféricas). Assim, é desejável que a medida da concentração desse gás seja feita por meio

de monitoramento contínuo, com os sensores instalados no próprio local. Desta forma, não só são evitadas as operações de amostragem do ar e transporte para o laboratório analítico, mas também se obtêm informações mais consistentes. Os sensores químicos baseados em fibras ópticas apresentam potencial para este tipo de determinação.

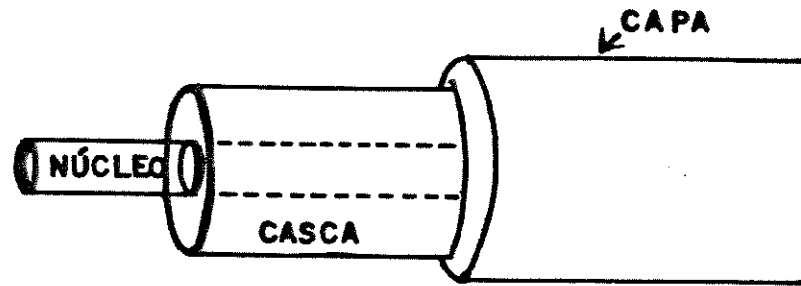
1.2. Sensores Químicos de Fibras Ópticas (SQFO)

O desenvolvimento das fibras ópticas^{38,39} para a indústria das telecomunicações permitiu o aparecimento da área de sensores de fibras ópticas⁴⁰. Esta área tem despertado grande interesse nos últimos anos e muitos sensores, tanto físicos⁴¹ como químicos⁴², têm sido desenvolvidos.

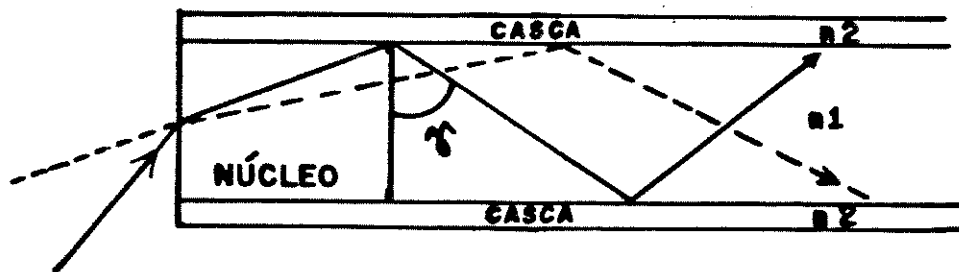
Os sensores de fibra óptica se baseiam nas propriedades das fibras. Assim, juntamente com as características desses sensores, torna-se desejável uma apresentação das propriedades das fibras que são relevantes para a área dos sensores químicos.

1.2.1. Fibras Ópticas

As fibras ópticas são meios de propagação de sinal óptico. Elas se baseiam no fenômeno da reflexão interna total dos raios luminosos. A fibra (Figura 1) é formada por material dielétrico contendo um núcleo com índice de refração n_1 e uma casca externa com índice de refração n_2 , de modo que $n_1 > n_2$. Haverá reflexão total quando o ângulo de incidência da luz, γ , for maior do que o ângulo crítico, C . Este ângulo pode ser deduzido



(a)



(b)

Figura 1 - Fibra óptica; (a) esquema da fibra óptica com capa; (b) propagação da luz na fibra.

da Lei de Snell⁴³, ou seja:

$$C = \text{arc sen } \frac{n_2}{n_1} \quad (1-1)$$

a) Abertura numérica

A abertura numérica, AN, conforme ilustrado na Figura 2, relaciona-se ao ângulo máximo, a , que um raio luminoso pode formar com o eixo central da fibra, para que se propague no núcleo pelo fenômeno da reflexão total ou interna. Para a fibra imersa no ar ($n_0 = 1$), temos:

$$AN = \text{sen } a \quad (1-2)$$

Aplicando-se a Lei de Snell, obtemos outra fórmula que é função dos índices de refração do núcleo e da casca:

$$AN = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (1-3)$$

b) Atenuação

A atenuação é uma característica de grande importância. Ela é geralmente expressa⁴⁴ em termos de decibéis (dB) por quilômetro ou por metro. A atenuação em dB é definida como:

$$\text{Atenuação} = (10 \log \frac{P_s}{P_e}) / L \quad (1-4)$$

onde P_s é a potência óptica de saída, P_e é a potência óptica de entrada e L é o comprimento da fibra óptica.

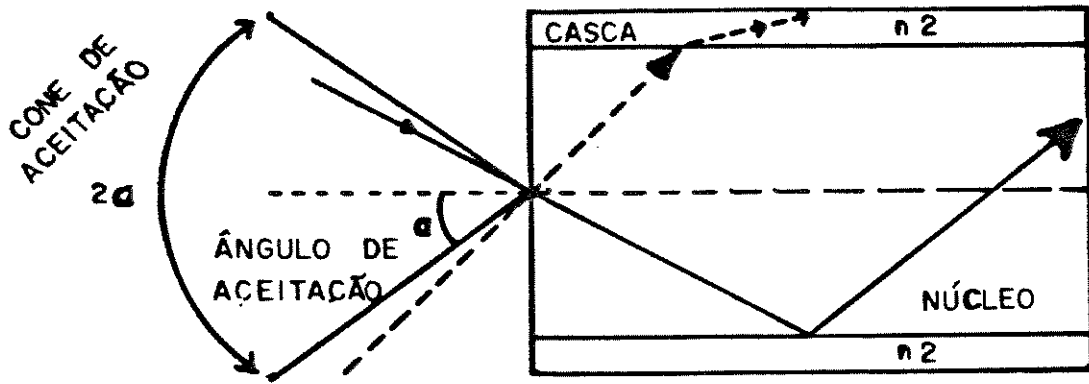


Figura 2 - Ângulo e cone de aceitação.

A atenuação varia com o comprimento de onda da luz. As Figuras 3 e 4 ilustram este fato, fornecendo espectros de fibras ópticas geralmente usadas na construção de sensores (informações fornecidas pelos fabricantes).

c) Tipos de fibras ópticas

Existem vários tipos de fibra óptica, em função da geometria e do perfil do índice de refração do núcleo. Existem basicamente os seguintes tipos: fibra multimodo de índice degrau; fibra multimodo de índice gradual e fibra monomodo.

A fibra monomodo contém somente um modo de propagação, enquanto a multimodo contém milhares de modos de propagação.

Quanto ao perfil do índice de refração, uma fibra de índice degrau possui apenas um tipo de material compondo o núcleo, o que acarreta um índice de refração constante. A fibra de índice gradual tem seu núcleo composto por materiais de diversos índices de refração que diminuem a partir do eixo central da fibra, de forma gradual.

1.2.2. Princípios ópticos usados

Os sensores químicos de fibras ópticas são baseados na interação da luz com espécies químicas. Quando a luz incide sobre a substância, uma variedade de interações pode ocorrer entre os fótons da radiação eletromagnética e os átomos que compõem a substância. Essas interações envolvem uma troca de energia e permitem a ocorrência de absorção, transmissão, espalhamento ou reflexão da luz. Informações sobre a composição do sis

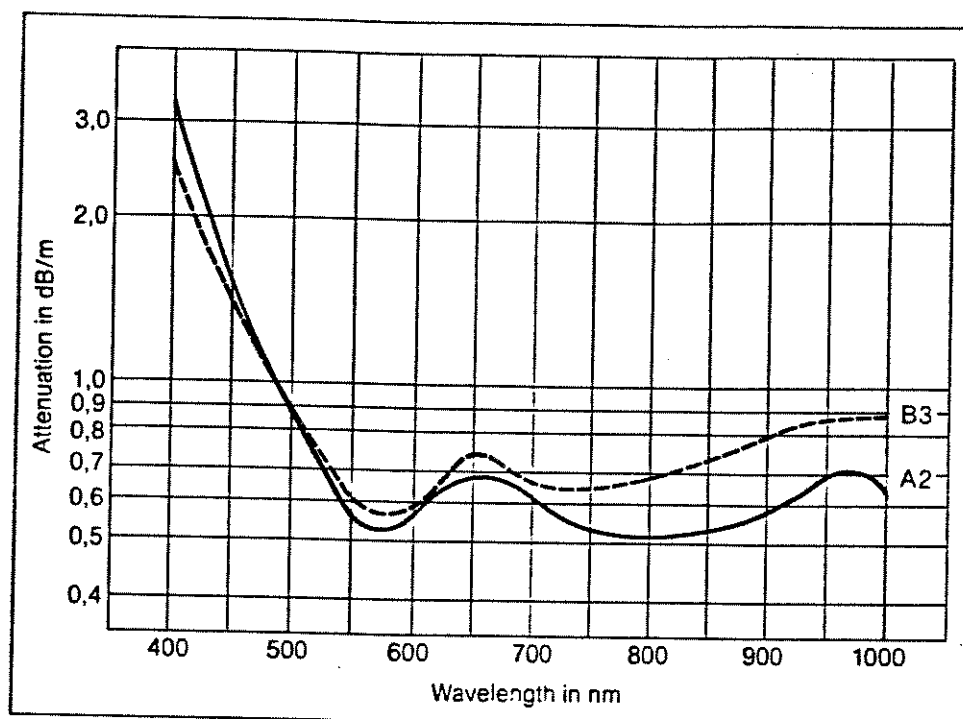


Figura 3 - Espectro de atenuação de fibra de vidro (Schott).

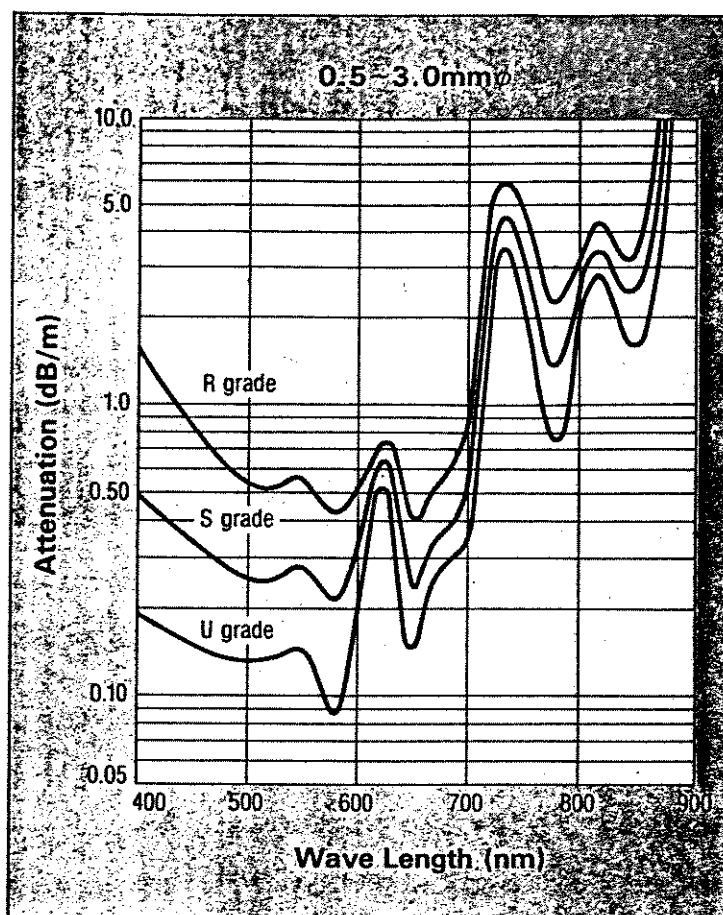


Figura 4 - Espectro de atenuação de fibra de plástico (polimetil metacrilato) da Toray.

tema são obtidas graças à natureza quantizada da energia transferida e tem sido investigados nos métodos espectrocópicos de análise química. Os seguintes tipos de interação⁴⁵ podem ocorrer nos SQFO:

a) Absorção

Quando um raio de luz atravessa uma amostra, pode ocorrer absorção de energia. A absorção promove uma diminuição da intensidade da radiação que passa através da amostra. Um raio de luz de intensidade I_0 pode ser transmitido com intensidade reduzida I , após atravessar a amostra. As espécies absorventes podem ser reconhecidas, já que algumas frequências são absorvidas. O decréscimo na intensidade da luz é determinado pelo número de espécies absorventes na trajetória da luz, isto é, pela concentração C , das espécies absorventes, conforme a Equação de Lambert-Beer:

$$A = \log I_0/I = \epsilon lC, \quad (1-5)$$

onde A é a absorvância, l é o comprimento do caminho da luz e ϵ é a absortividade molar, a qual é característica do substrato analisado a um dado comprimento de onda.

b) Luminescência

A absorção de energia dos fótons causa a átomos ou moléculas promoção a um estado de energia mais alto. Os tempos de vida das espécies excitadas são pequenos. Estas espécies liberam suas energias extras por vários caminhos: conversão interna; ener

gia colisional; cruzamento entre sistemas; e luminescência, quando há emissão de radiação luminosa.

Fluorescência ocorre por desativação de um estado singlete (spins emparelhados, ou seja, $\uparrow\downarrow$) e tem tempo de vida entre 1-100 ns. Fosforescência ocorre por desativação de estado triplete (spins desemparelhados, ou seja, $\uparrow\uparrow$) e tem tempo de vida mais longo do que fluorescência (1-1000 μ s). Fosforescência persiste após removida a fonte de excitação. A intensidade I_L é dependente do grau de intensidade da radiação de excitação, I_0 , e da concentração, C, das espécies luminescentes. Para espécies com absorção fraca, isto é, $A = \epsilon l C < 0,05$, a intensidade da luminescência pode ser expressa pela seguinte equação:

$$I_L = K' I_0 \theta \epsilon l C \quad (1-6)$$

onde θ é a eficiência quântica da luminescência e K' é a fração de emissão que pode ser medida. Sendo I_0 constante, a equação (1-6) pode ser simplificada para:

$$I_L = K_L \cdot C \quad (1-7)$$

onde $K_L = K' I_0 \theta \epsilon l$.

c) Reflectância

Quando a luz incide numa superfície, ocorre o fenômeno da reflexão. Dois processos distintos podem acontecer. O primeiro é a reflexão especular, a qual ocorre na interface de um meio onde não há transmissão através dele (espelho). O outro tipo é a reflectância difusa, onde a radiação penetra e, subsequentemen

te, reaparece na superfície do sistema, resultado da absorção parcial e espalhamento múltiplo dentro do sistema. Esses dois processos são complementares, mas a reflexão especular pode ser eliminada ou minimizada através da preparação da própria amostra ou arranjos ópticos.

A reflectância difusa é dependente da composição do sistema, análogo à absorção da luz. Alguns modelos para reflectância difusa foram propostos⁴⁶. O modelo mais amplamente usado para interpretar quantitativamente os dados de reflectância difusa é o de Kubelka-Munk^{47,48}. A chamada função de Kubelka-Munk, $F(R)$, é definida como:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = KC \quad (1-8)$$

onde R é a reflectância difusa, C é a concentração e K é uma constante envolvendo os coeficientes de absorção e espalhamento.

1.2.3. Configurações dos SQFO

Os SQFO podem ser divididos em duas categorias: intrínsecos (ou transmissíveis) e extrínsecos (ou não-transmissíveis). Nos sensores intrínsecos a interação com a luz ocorre ao longo do corpo da fibra, ao passo que nos sensores extrínsecos, o contato com o reagente acontece na extremidade da fibra. Neste último caso, a fibra serve basicamente para conduzir a luz da fonte até o reagente e deste até o detector. As Figuras 5 e 6 mostram vários arranjos que podem ser usados nas duas categorias.

As Figuras 5 e 6 também mostram a localização do siste-

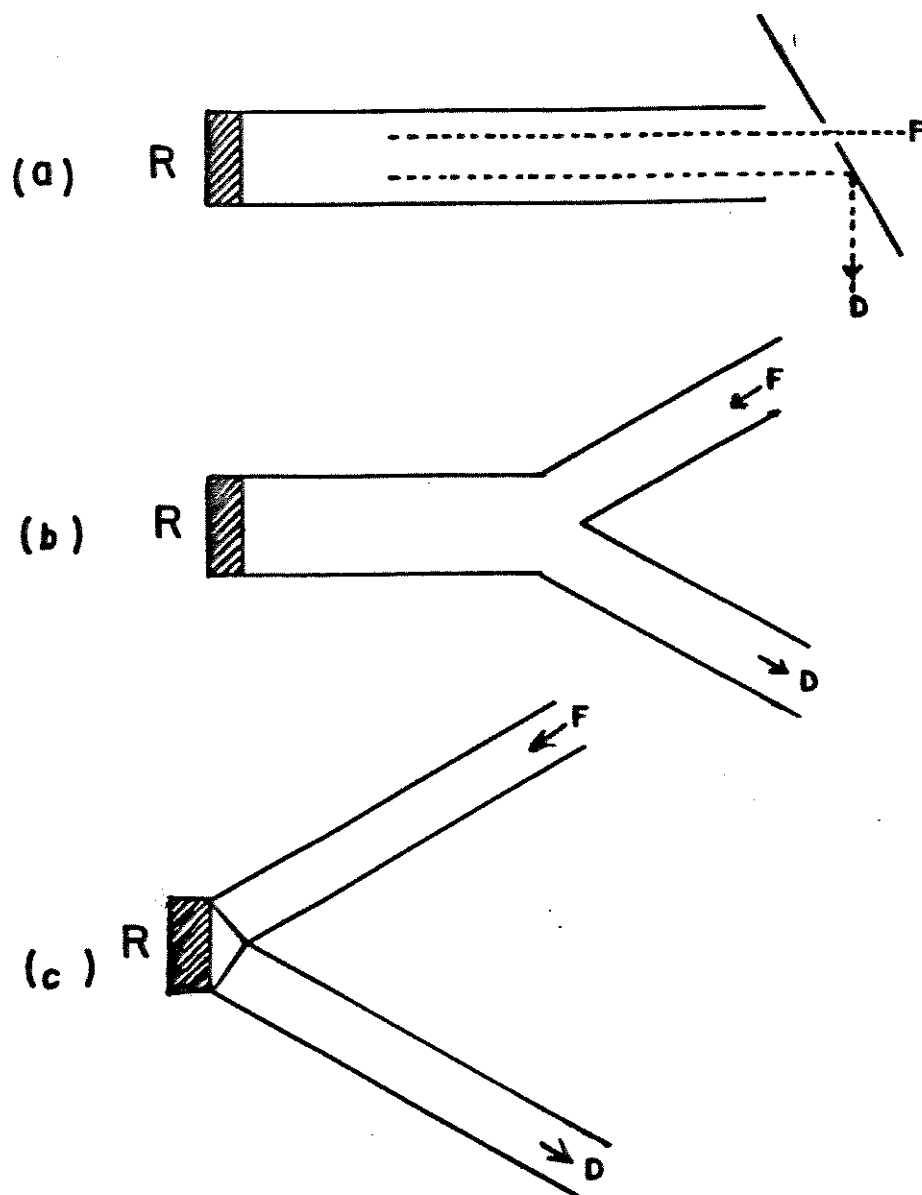


Figura 5 - SQFO do tipo extrínseco. (a) sensor de fibra única; (b) sensor com fibra óptica bifurcada (feixe); (c) sensor com dois cabos de fibra óptica. F: fonte; D: detector; R: reagente.

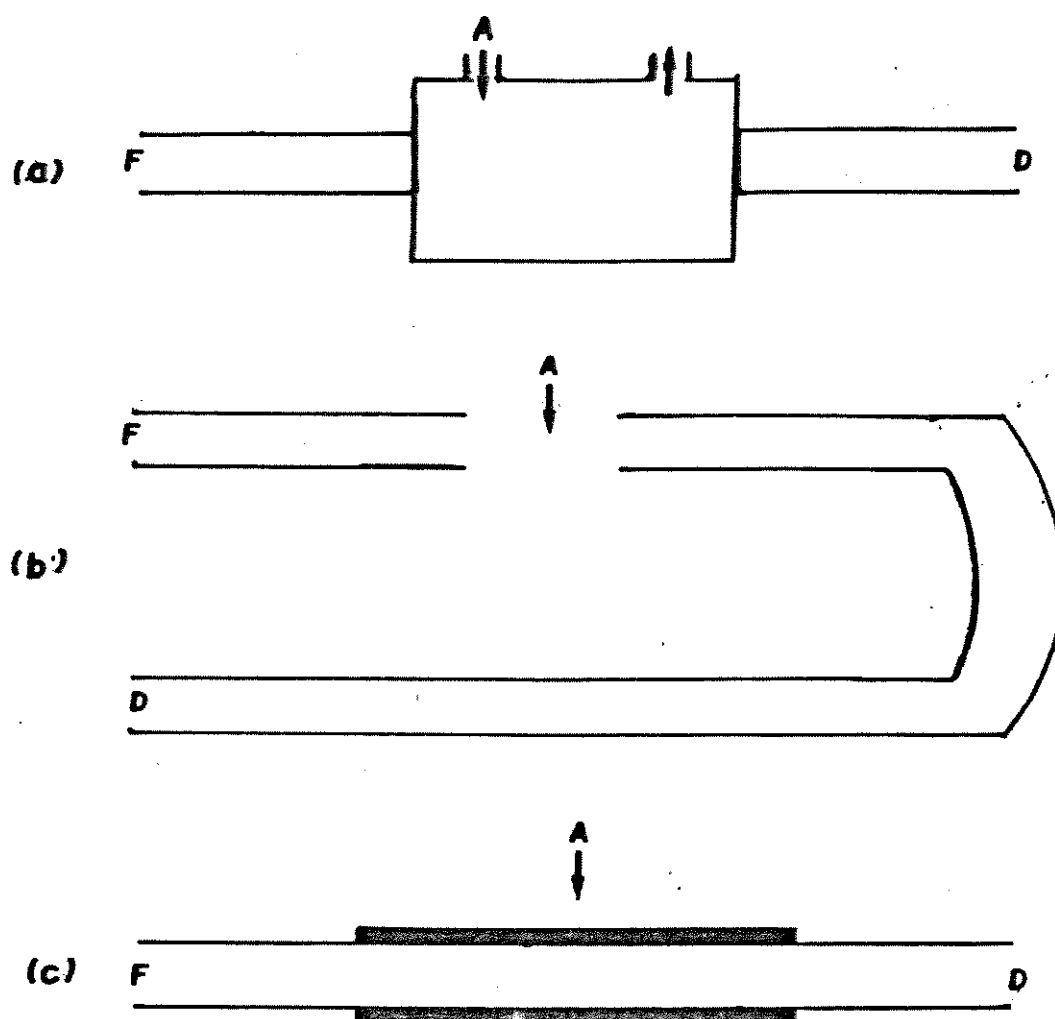


Figura 6 - SQFO do tipo intrínseco. (a) sensor de cela de fluxo; (b) sensor de cela imersa; (c) sensor de onda evanescente. F: fonte; D: detec_{tor}; A: amostra.

ma reagente (R) e da amostra (A). Nos sensores do tipo extrínseco, o reagente é, normalmente, imobilizado em suporte apropriado. A imobilização pode ser feita por meios físicos (como adsorção, atração eletrostática, aprisionamento) ou químicos (como ligação covalente).

1.2.4. Vantagens e Desvantagens dos SQFO

Os sensores químicos de fibras ópticas apresentam muitas vantagens⁴⁹, conforme listado abaixo:

- (a) Não requerem sinal de referência;
- (b) Apresentam facilidade de miniaturização;
- (c) Possuem baixa perda de transmitância (baixa atenuação);
- (d) São imunes à interferência elétrica, já que o sinal primário é óptico;
- (e) Permitem análises remotas e também por monitoramento contínuo, sem os inconvenientes do transporte de amostras;
- (f) Possuem baixo peso e preço baixo;
- (g) Apresentam facilidade de reparação e substituição;
- (h) Possuem estabilidade química e térmica.

Algumas desvantagens podem ser citadas:

- (a) Luz do ambiente interfere em muitos casos. Isto, entretanto, pode ser evitado pulsando a luz da fonte e usando detectores apropriados;
- (b) Fotodescoramento ou lavagem do reagente imobilizado acarretam diminuição da vida útil do sensor;

- (c) Os componentes opto-eletrônicos não estão otimizados para uso em sensores.

1.2.5. Áreas de aplicação

Por causa de suas vantagens, como indicado no item 1.2.4, os sensores químicos de fibras ópticas apresentam grande potencial de aplicação. As principais áreas de atuação incluem:

(a) Análise ambiental

A aplicação dos SQFO em análise ambiental tem atraído a atenção de vários pesquisadores. Narayanaswamy e Sevilla⁵⁰ e Wolfbeis⁵¹ descreveram vários sensores para a determinação de compostos de interesse para o meio ambiente. Por exemplo, foram discutidos sensores para a determinação de amônia, dióxido de nitrogênio, ácido sulfídrico e contaminantes na água do lençol freático. Um sensor para a determinação de chumbo, usando ditizona imobilizada, foi recentemente proposto⁵².

(b) Análise biomédica

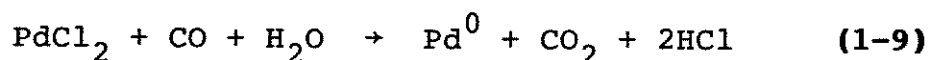
Os SQFO têm provocado considerável interesse na área biomédica^{53,54}. A segurança inerente e as dimensões pequenas do sensor são qualidades desejáveis no sensor da área de atuação biomédica. Vários sensores de fibras ópticas para oxigênio e outras espécies químicas têm sido desenvolvidos para uso "in vivo"^{55,56}.

(c) Análise na indústria

A habilidade dos sensores para medidas remotas e em condições hostis e corrosivas são vantagens consideráveis nesta área de aplicação⁵⁰. Os SQFO têm grande potencial de aplicação em medidas na química analítica de processos industriais⁵⁷.

1.3. Objetivo e Natureza do Trabalho

O objetivo deste trabalho foi estudar a imobilização de reagentes usados para a determinação de monóxido de carbono e a aplicação desses reagentes no desenvolvimento de um sensor químico baseado em fibras ópticas. Como os compostos de prata apresentam problemas de reação fotoquímica, indesejáveis ao uso da instrumentação a ser desenvolvida, optou-se pela reação de CO com PdCl₂, conforme equação química abaixo:



O presente trabalho envolveu estudos e pesquisas científicas de natureza básica, na área de química analítica, com ênfase no desenvolvimento da instrumentação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

No trabalho experimental, vários desenvolvimentos tiveram que ser realizados. Estas atividades incluíram a imobilização do reagente, a geração de CO, a montagem e testes da instrumentação e o estabelecimento do procedimento analítico. Estes desenvolvimentos são descritos a seguir.

2.1. Imobilização do Reagente

Para encontrar as melhores condições para a imobilização do reagente, foram feitos vários testes utilizando-se diferentes suportes, tais como papel de filtro, fitas adesivas pretas, fitas adesivas brancas e sílica-gel. O suporte que se mostrou mais eficiente foi o papel de filtro Whatman nº 1. As fitas adesivas e a sílica-gel permitiam a difusão do CO, acarretando problemas de segurança e não reprodutibilidade.

A imobilização do PdCl₂ no papel de filtro foi testada a partir de várias soluções, incluindo solução aquosa simples e solução contendo concentrações de gelatina ou glicerol. Várias concentrações de PdCl₂ também foram testadas. A solução que se mostrou mais adequada para impregnar o papel de filtro foi a de PdCl₂ 0,4% em 50% de água e 50% de gelatina.

A quantidade de Pd²⁺ imobilizado no papel indicador foi determinada com base na reação do Pd²⁺ com CO, seguindo procedimento analítico descrito no item 2.8. Assumindo reação quantitativa entre Pd²⁺ e a amostra de CO puro (ver Figura 15a) concluiu-se que existem 2 mmol de Pd²⁺ por cm² no papel indicador.

2.2. Geração de CO

Para o preparo de soluções padrão de CO e para experiências definitivas, utilizou-se CO puro (fornecido pela White Martins S.A.).

No entanto, por razões econômicas, os vários testes experimentais e trabalhos preliminares foram realizados usando-se CO gerado no próprio laboratório.

A geração de CO no laboratório foi feita conforme está mostrado na Figura 7. O procedimento utilizado foi o descrito na literatura⁵⁸, utilizando-se entretanto, H_2SO_4 ao invés do H_3PO_4 para desidratar o ácido fórmico.

2.3. Amostragem do CO

As soluções de CO com diferentes concentrações foram preparadas por diluição em nitrogênio (N_2) puro. Para o armazenamento das soluções usou-se, inicialmente, câmaras de ar, pois os "Tedlar Bags" apropriados só chegaram na fase final do trabalho experimental, por motivo de atraso na importação. Mesmo usando-se câmaras de ar, verificou-se que a concentração das soluções gasosas não se altera durante pelo menos três semanas. As medidas de volume foram feitas à pressão atmosférica, procurando-se evitar variações de temperatura e pressão.

O preparo das soluções foi feito em capela e o uso das amostras em sistema fechado, por questões de segurança.

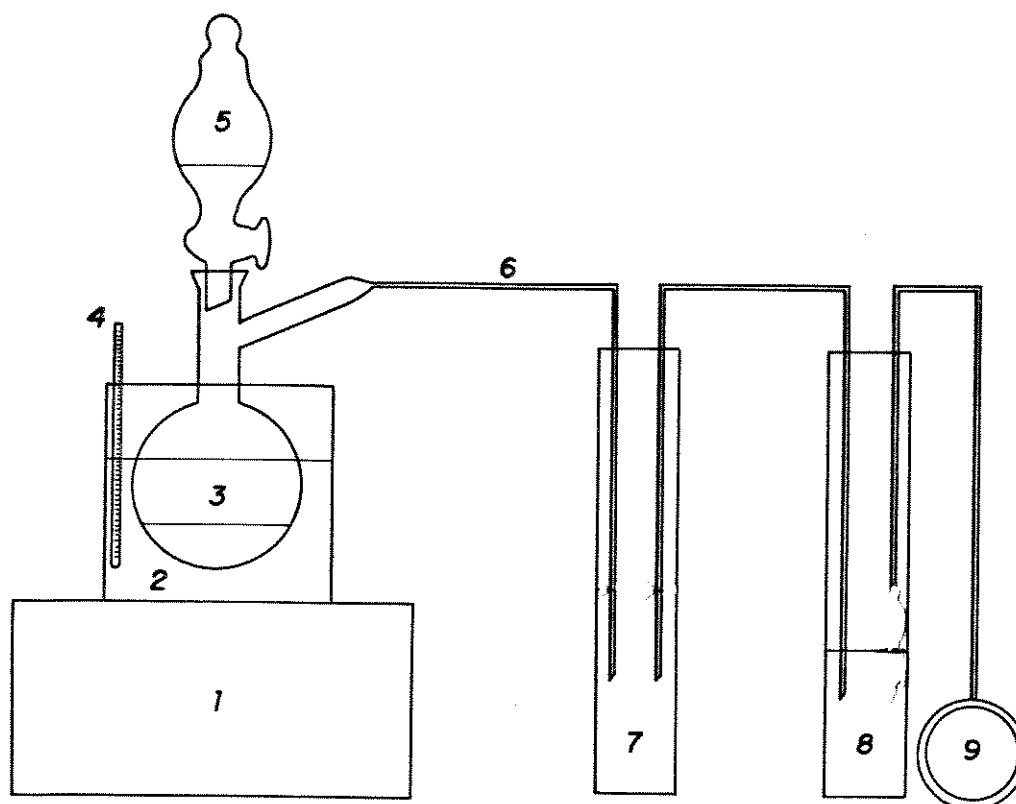


Figura 7 - Esquema do gerador de CO. (1) agitador/aquecedor; (2) becker com água; (3) balão com H_2SO_4 concentrado; (4) termômetro 10 a 100°C ; (5) funil de adição, com H_2CO_2 concentrado; (6) tubos para CO gerado; (7,8) garrafas de lavagem com solução KOH 50%; (9) recipiente coletor de CO gerado.

2.4. Adaptador de Fibra Óptica para Uso com Espectrofotômetro

Para o registro do espectro de reflectância difusa foi desenvolvido um adaptador de fibra óptica, o qual é mostrado na Figura 8. Ele é composto de uma cela de acrílico (4,0 x 3,0 x 2,0 cm) formada por duas partes, fixadas com parafusos. No centro da interface entre estas duas partes existe uma pequena câmara onde o papel indicador contendo o PdCl_2 imobilizado é fixado, sob pressão, com ajuda de fita de Teflon. O CO flui através da cela e passa na superfície do papel indicador, reduzindo o Pd^{2+} . Posicionado em frente à superfície do papel indicador está uma fibra única (1 cm de comprimento) em contato com um jogo de 16 fibras ópticas bifurcadas, em dois feixes de oito fibras. Um feixe de 8 fibras recebe a luz da Fonte, enquanto o outro feixe de 8 fibras transmite a luz refletida para o detector.

Para a utilização do Adaptador retira-se do espectrofotômetro os receptores das cubetas e coloca-se o Adaptador no conjunto óptico do feixe a ser utilizado.

2.5. Instrumentação para a Medida do Sinal Analítico

A instrumentação usada nos estudos e medidas analíticas está esquematicamente representada na Figura 9. O conjunto compreende: (1) fonte, que alimenta uma lâmpada halogenada de 12V, 50W (OPTRON) e que permite a focalização da luz em um cabo de fibra óptica de plástico (TORAY); antes da focalização, a luz passa por um filtro de interferência (FUNBEC) com máximo de trans

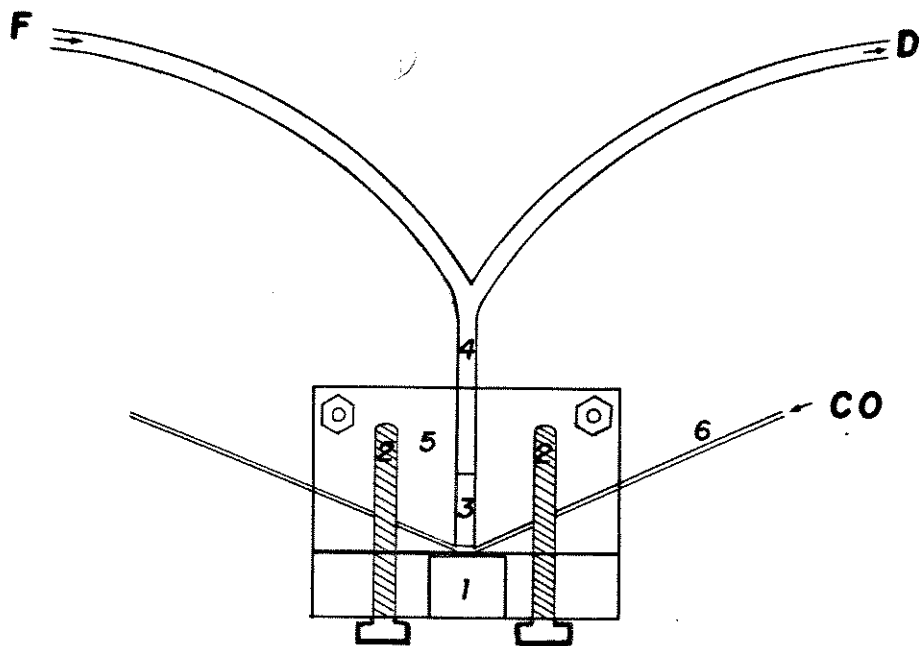


Figura 8 - Adaptador de fibra óptica para uso do espectrofotômetro em medidas de reflectância. (1) parte móvel (janela) da cela; (2) parafusos; (3) fibra única; (4) feixe de fibras; (5) corpo da cela; (6) tubo para CO. F: fonte; D: detector.

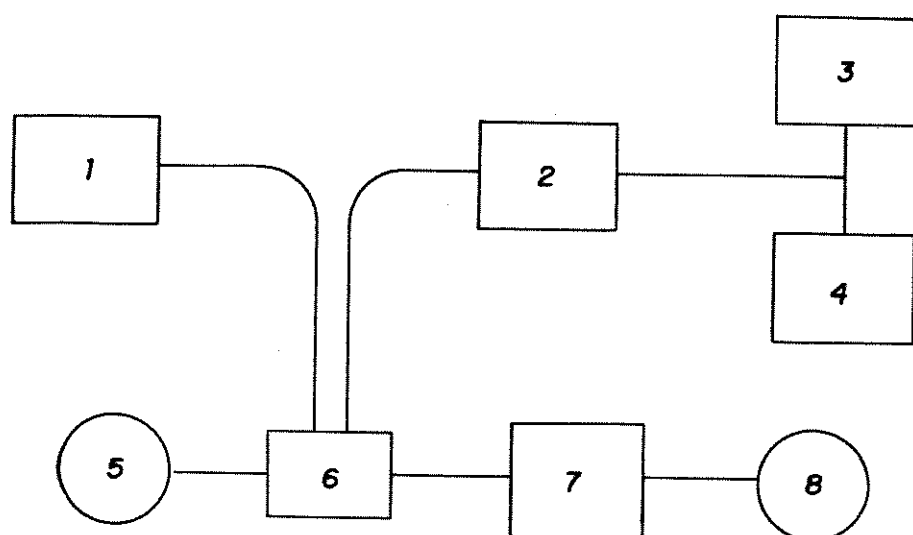


Figura 9 - Esquema da instrumentação usada.

mitância a 600 nm; (2) detector, consistindo de um fotodiodo pin (EG&G) com circuito de amplificação mostrado na Figura 10; (3) multímetro digital (ECB); (4) registrador potenciométrico (ECB); (5) sacola de amostragem de gás para recolhimento dos gases, após a reação; (6) cela de acrílico semelhante à mostrada na Figura 8, com a diferença de que foram usados dois cabos de fibra óptica única (ver item 2.6) no lugar do feixe bifurcado; (7) bomba peristáltica (Micronal); (8) recipiente contendo amostra de CO.

2.6. Posicionamento dos Cabos de Fibra Óptica

Considerando que o uso de feixe bifurcado de fibra óptica (Figura 8) resulta numa perda inerente de 50% da intensidade do sinal analítico, optou-se por realizar as medidas usando-se dois cabos de fibra única. Neste caso, a medida da intensidade da reflectância é maior quando o cone de iluminação da fibra que traz a luz da fonte coincide com o cone da luz que leva a luz até o detector⁵¹.

A fibra usada no presente trabalho possui 1,0 mm de diâmetro externo (sem a capa) e abertura numérica igual a 0,46. Estes dados permitem estabelecer a melhor posição das fibras dentro da cela de reação. A Figura 11 indica o posicionamento das fibras que fornece maior coincidência dos cones. Estando o papel reagente a uma distância de 1,0 mm, o ângulo formado pelos cabos de fibra óptica deve estar ao redor de 40°. Como se pode verificar, observando-se a Figura 11, este ângulo deve aumentar se o

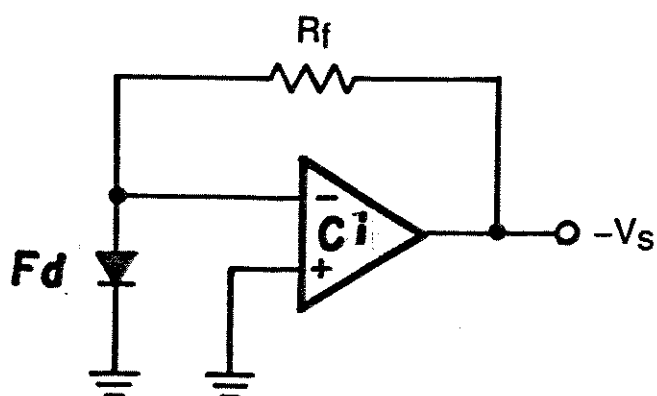


Figura 10 - Circuito do detector. F_d : fotodiodo (EG&G, UV 040); R_f : resistor de $4,9\text{ M}\Omega$; C_i : amplificador operacional LF 411 CN; V_s : tensão de saída.

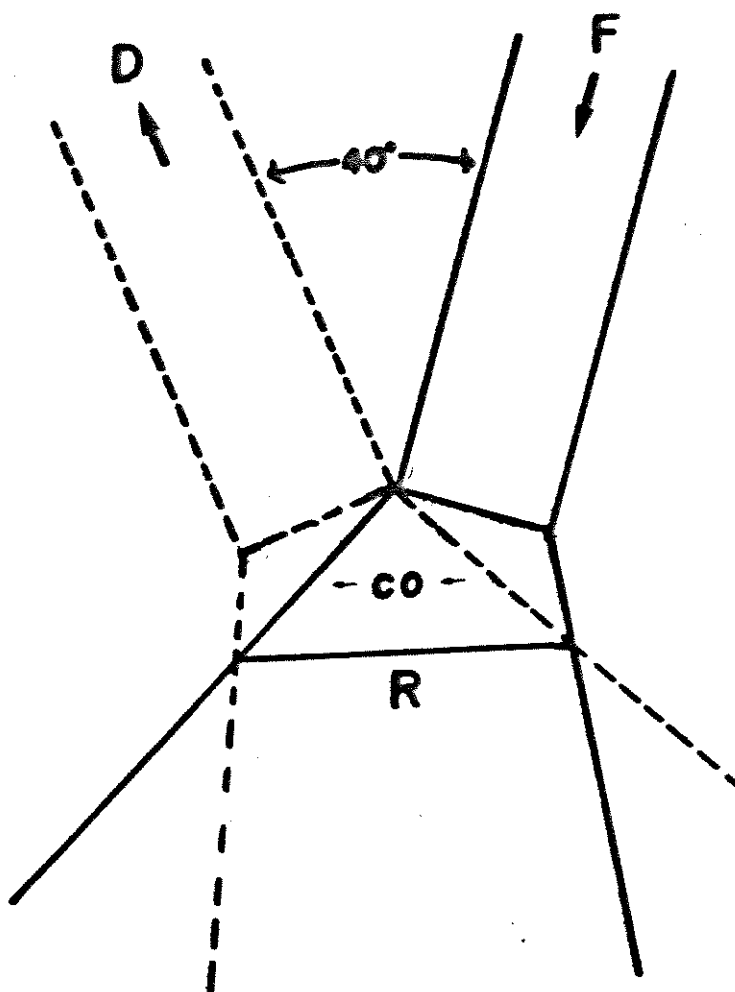


Figura 11 - Posicionamento dos cabos de fibra óptica.

F: fonte; D: detector; R: papel indicador;

CO: fluxo do monóxido de carbono.

papel indicador for colocado mais próximo das fibras. Por exemplo, para a distância de 0,5 mm o ângulo é de cerca de 55°.

Os cabos de fibra óptica usados foram cuidadosamente polidos e apropriadamente conectados à fonte e ao detector - para minimizar a atenuação do sinal analítico.

2.7. Testes da Instrumentação

Vários testes foram realizados com os componentes da instrumentação, visando assegurar a confiabilidade das medidas e encontrar as melhores condições experimentais para as determinações. Os testes incluíram a avaliação da estabilidade da fonte e a eficiência do filtro na seleção do comprimento de onda. Foram também investigadas as condições para maior eficiência do detector. Neste caso, além de outras verificações, comparou-se o uso do fotodiodo na modalidade fotovoltaica⁶² (sem tensão reversa) com o modo fotocondutivo (aplicando-se tensão reversa ao fotodiodo). Observou-se ser semelhante a responsividade⁶³ do detector com ambas modalidades. O arranjo fotovoltaico foi escolhido, entretanto, por apresentar menor ruído.

A Figura 12 mostra um registro típico do sinal de saída do detector, usando-se todo o conjunto da instrumentação, com o papel indicador na cela, mas sem fluxo de CO. Durante intervalos de tempo a radiação da fonte era bloqueada (b) ou aberta (a).

Foi possível concluir que a instrumentação apresentava estabilidade e sensibilidade suficientes para as medidas de reflectância.

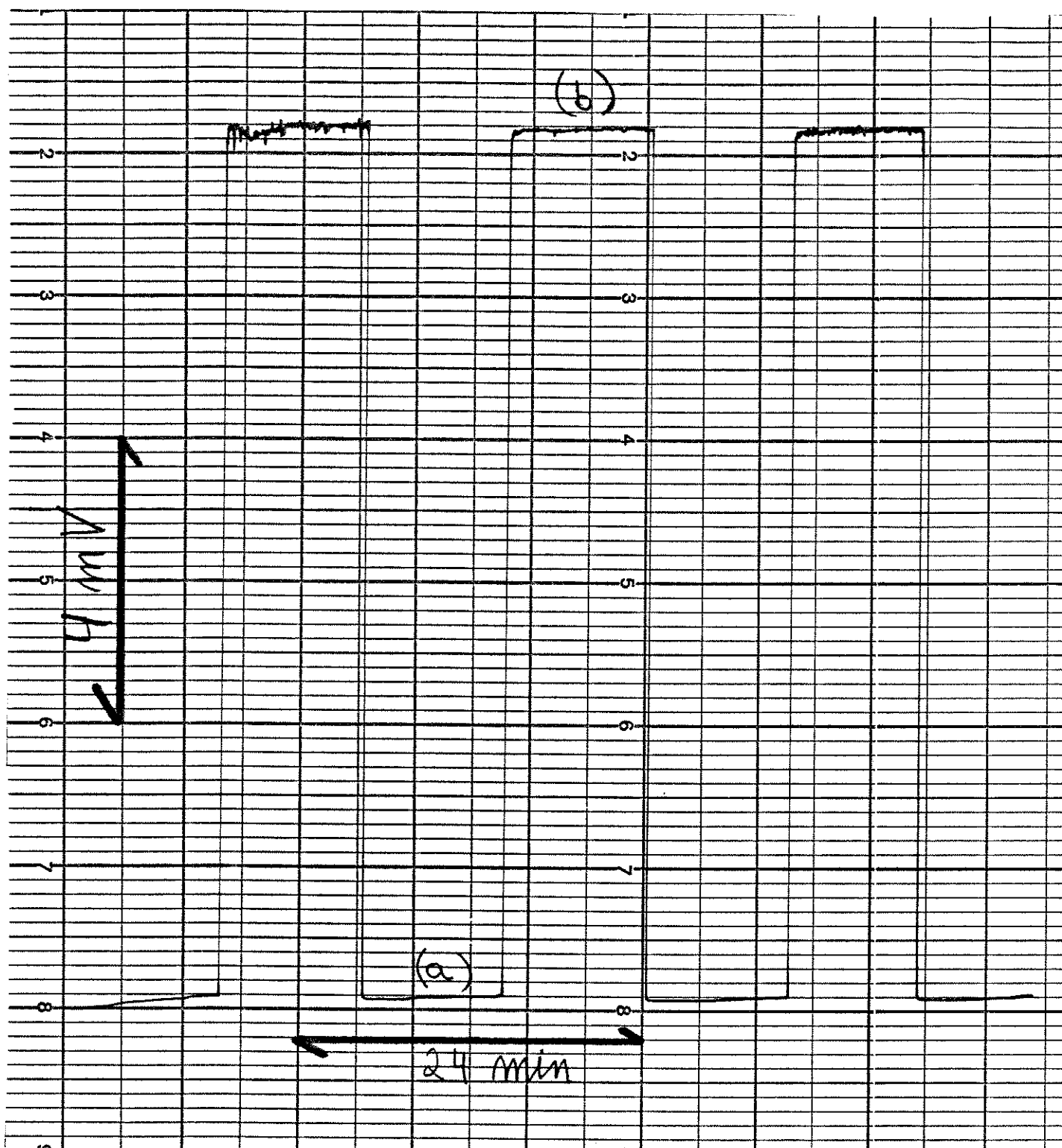


Figura 12 - Desempenho da instrumentação do sensor de fibra óptica.

2.8. Procedimento Analítico

Após experiências preliminares, visando a otimização do método, o seguinte procedimento foi estabelecido:

Molha-se um quadrado (1,0 x 1,0 cm) de papel de filtro Whattman nº 1 com solução 0,4% de PdCl_2 , em 50% de água e 50% de gelatina, por 1 minuto. Seca-se o excesso de solução e coloca-se o papel na cela, envolvida em fita de Teflon, frente à cabeça da fibra óptica; apertam-se os 4 parafusos da cela de acrílico de forma que o sistema fique fechado, impossibilitando a saída de CO para o ambiente.

Liga-se a aparelhagem, exceto o fluxo de CO, a fim de se obter a linha de base. Após 4 minutos liga-se o fluxo de CO e registra-se o sinal analítico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Espectro de Reflectância Difusa

Usando-se o adaptador de fibra óptica (Figura 8) no Espectrofotômetro DMS-100 (Intralab) obteve-se os espectros da Figura 13. Trata-se, evidentemente, de espectros obtidos de forma experimental, onde temos a contribuição da fonte, do monocromador, do detector e, sobretudo, da fibra óptica. A grande diferença entre os espectros 1 e 2 é devida à mudança de cor, de amarelo (antes da reação com CO) para preto (após a reação). A escolha do melhor comprimento de onda (λ) recaiu na maior diferença de Intensidade da Radiação Refletida, ou seja, a 600 nm.

3.2. Perfil do Sinal Analítico

Na Figura 14 vemos um sinal analítico típico, obtido no registrador, com a passagem do CO gerado através da cela. Observe-se que a redução do Pd(II) pelo CO (equação 1-9) causa grande diminuição da reflectância no início do fluxo, com tendência do sinal a se estabilizar, à medida que o fluxo prossegue. A estabilização do valor da reflectância medida deve indicar que todo o Pd(II) já foi reduzido pelo CO e a subsequente passagem do gás não causa mais reação. Escolheu-se para as medidas analíticas uma velocidade de fluxo de gás de 14 $\mu\text{L/s}$ e velocidade de registro de 15 cm/h.

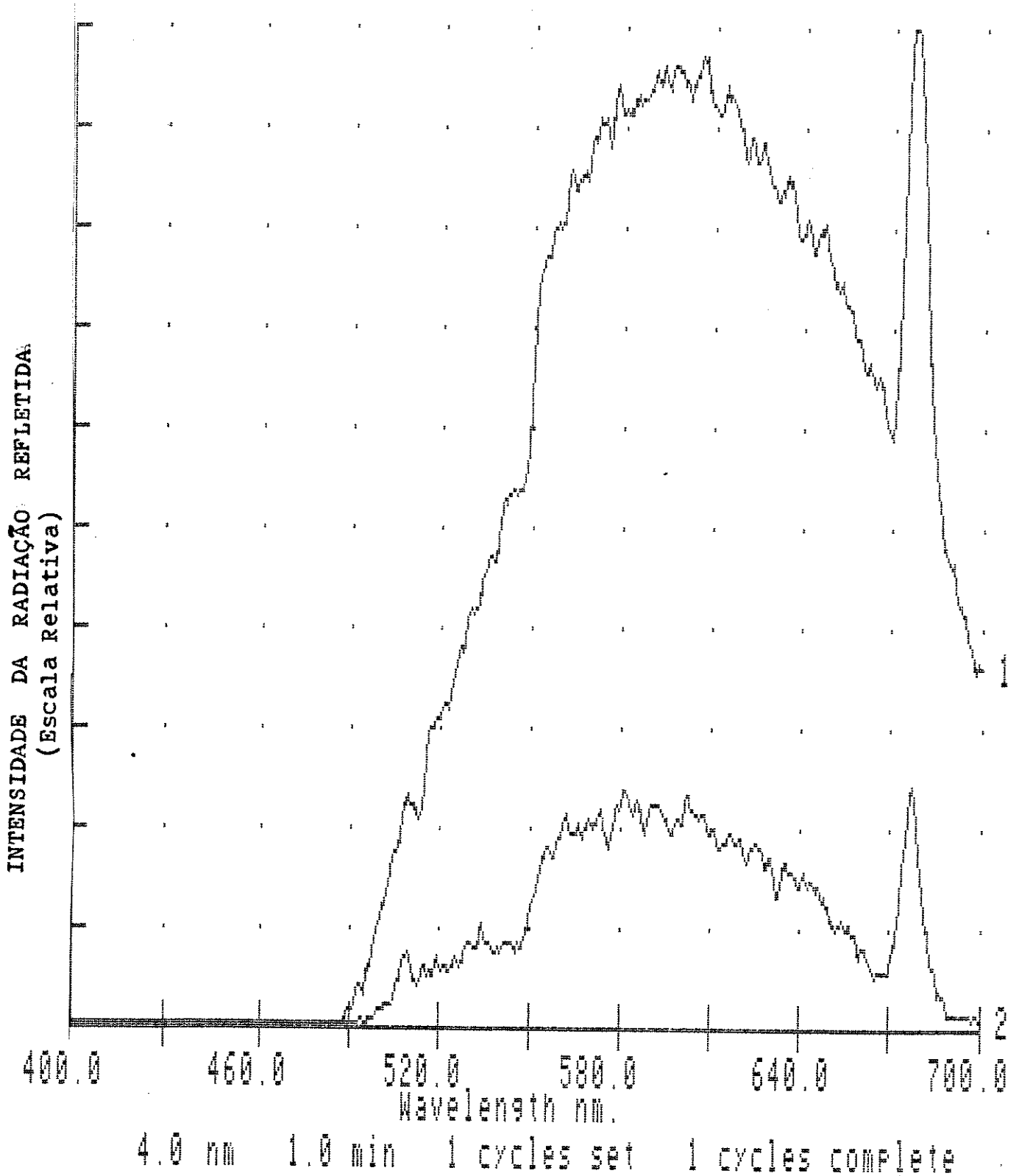


Figura 13 - Espectros de reflectância obtidos antes (1) e após (2) a reação com CO.

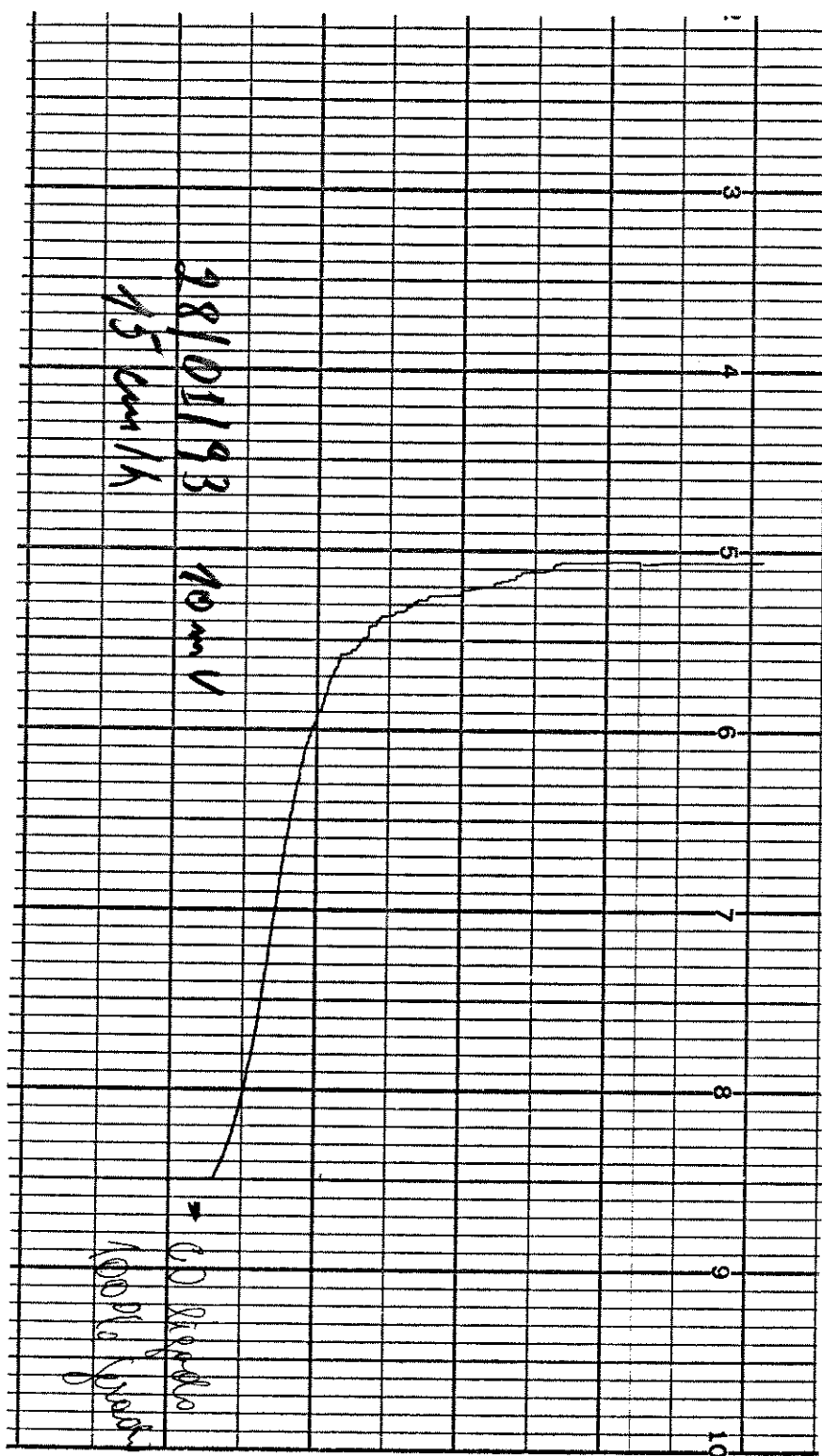


Figura 14 - Sinal analítico típico.

3.3. Obtenção de Curvas de Calibração

A Figura 15 apresenta o comportamento do sinal analítico, para diferentes concentrações de CO, sendo as curvas redeseñadas das originais. Embora as curvas de todas as concentrações atinjam, com o passar do tempo, o patamar de estabilização, as concentrações mais baixas gastam mais tempo para fazê-lo. Nestas condições, é usual adotar-se um procedimento cinético^{52, 59}, medindo-se a reflectância em um tempo fixado. Observação da Figura 15 permite verificar que tempos menores devem ser escolhidos para a determinação de concentrações mais elevadas, evitando-se assim fazer medidas próximo ao patamar de estabilização. Por outro lado, a determinação de concentrações menores deve ser feita com tempos relativamente maiores, para se evitar sinais de pequena magnitude. Para se cobrir toda a faixa de concentração das amostras de 4 a 100% (v/v), escolheu-se fazer medidas em dois tempos, ou seja, 6 e 20 minutos.

Os valores das medidas de reflectância foram padronizados, ajustando-se as leituras em relação a um padrão de BaSO₄ (reflectância igual a 1,00).

3.4. Avaliação de Parâmetros Analíticos

A Tabela 1 fornece os resultados das medidas de reflectância (médias de 2-3 determinações), realizadas a 6 e 20 minutos, com várias concentrações de CO. Fornece ainda os valores correspondentes à Função de Kulbelka-Munk (ver item 1.2.2), pa-

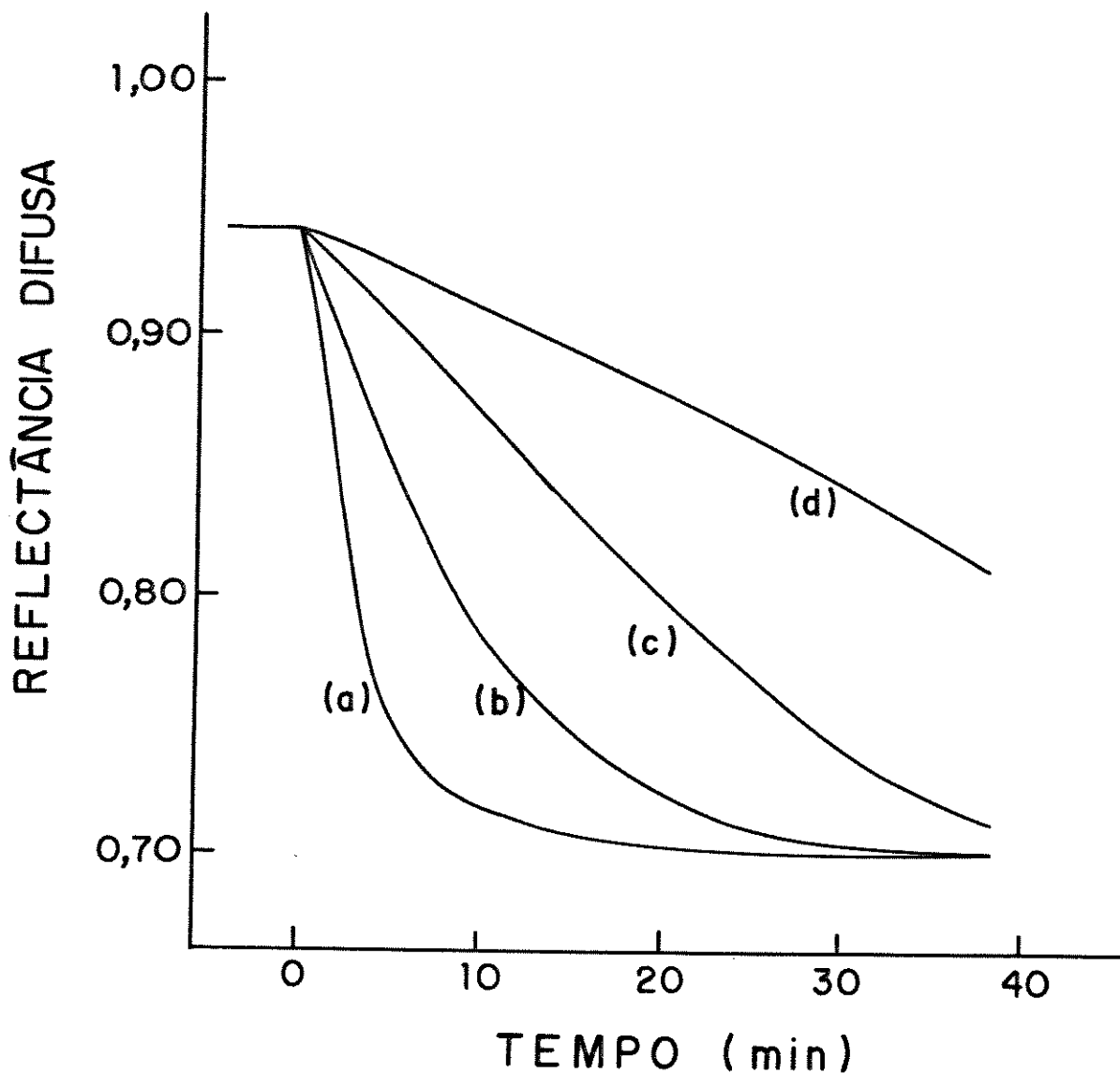


Figura 15 - Variação da intensidade da radiação refletida, com o tempo. Concentração de CO (% v/v) igual a 100 (a), 40 (b), 11 (c), 6 (d). (O sentido dos valores de reflectância está invertido, em relação à Figura 14, por conveniência).

Tabela 1 - Valores de Reflectância e da Função de Kubelka-Munk, $F(R)$, em Função da Concentração de CO, (soluções concentradas).

Concentração (%, V/V)	Reflectância		$F(R) \times 10^3$	
	6 min	20 min	6 min	20 min
4,0	0,92	0,89	3,5	6,8
6,0	0,92	0,87	3,5	9,7
8,0	0,90	0,84	5,6	15
11	0,90	0,82	5,6	20
20	0,88	0,77	8,2	34
40	0,84	0,72	15	54
50	0,82	0,71	20	59
75	0,78	0,70	31	64
100	0,75	0,70	42	64

ra a interpretação quantitativa dos dados de reflectância difusa.

A Figura 16 apresenta as curvas de calibração para medidas realizadas a 6 e 20 minutos. Para medidas realizadas a 6 minutos, uma relação linear excelente existe na faixa de concentração 20-100% (coeficiente de correlação igual a 0,999). Para o tempo de 20 minutos, os valores da faixa de concentração 4 - 20% são representados por uma relação linear com coeficiente de correlação igual a 0,997. A descontinuidade da relação linear apresentada por concentrações acima de 20%, para tempo de medidas de 20 minutos, deve-se ao fato de que para soluções concentradas a reação com CO praticamente já terminou, nesse tempo. Parece ser possível concluir que o modelo de Kubelka-Munk é capaz de representar bem os resultados experimentais, permitindo determinações em toda a faixa de 4-100%.

Com o uso da curva de calibração da Figura 15, a concentração do CO gerado no laboratório foi determinada como sendo igual a $93 \pm 5\%$ (v/v). O fato de o CO gerado não apresentar concentração 100%, deve-se provavelmente à contribuição do volume de ar inicialmente presente nas conexões e garrafas de lavagem até o frasco coletor (veja Figura 7).

A precisão das medidas foi avaliada determinando-se a concentração de seis amostras contendo 20% de CO. A estimativa do desvio padrão absoluto obtido foi igual a 2% de CO.

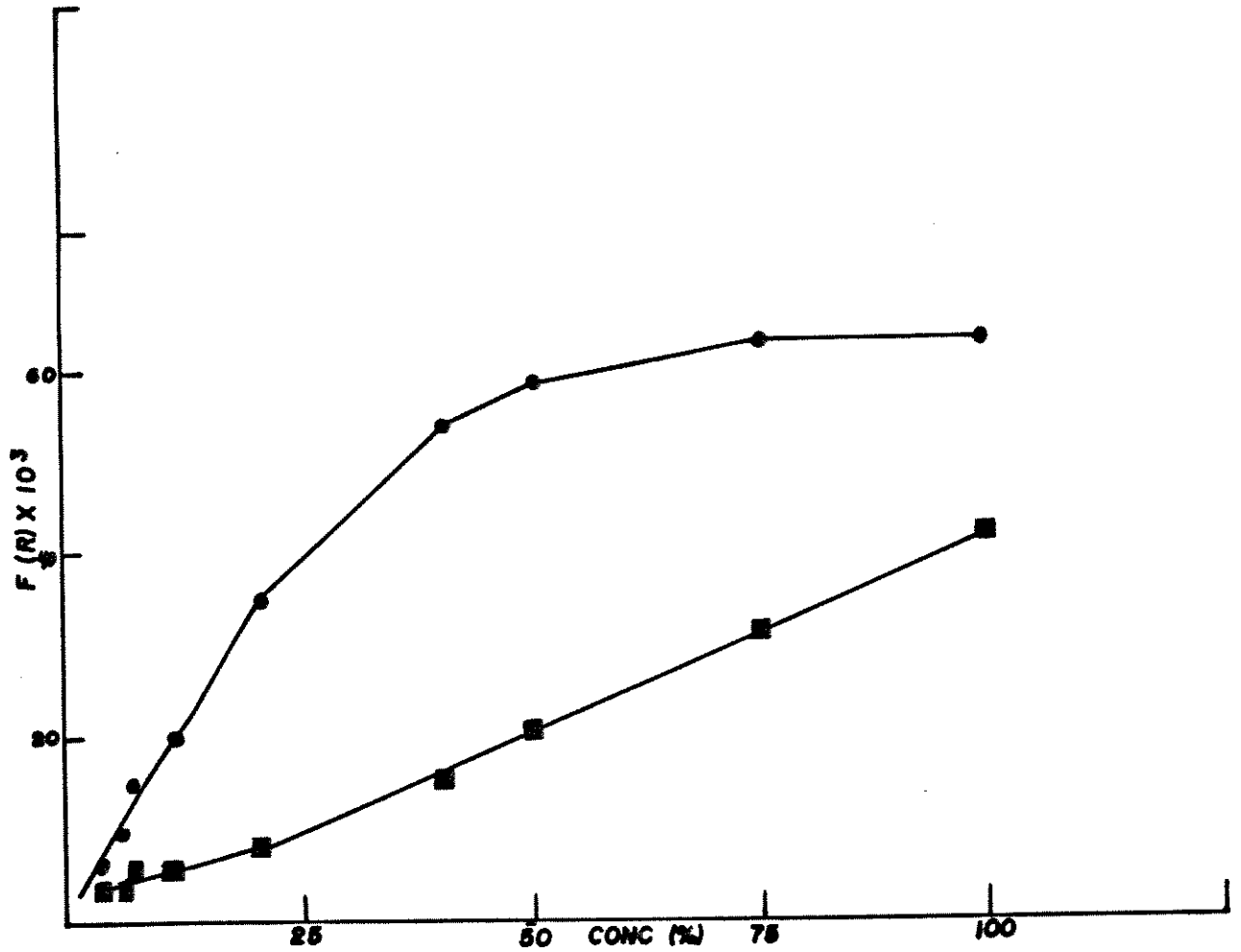
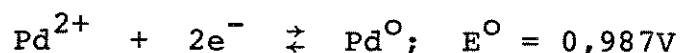
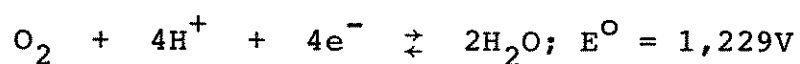


Figura 16 - Variação da função de Kubelka-Munk, $F(R)$, com a concentração de CO, para medidas realizadas a 6 (■) e 20 min (●).

3.5. Interferência do Oxigênio

A interferência do oxigênio na determinação de CO precisa ser considerada quando se usa a reação de redução de Pd (II). Christman e outros⁶⁰ apontam para a possibilidade teórica do O₂ oxidar o Pd⁰ reduzido pelo CO. De fato, com base nos valores de potenciais padrão⁶¹ (E⁰) para as semi-reações:



é possível, teoricamente, existir a oxidação do paládio reduzido. Para examinar esta possibilidade, oxigênio puro (White Martins S.A.) foi passado através da cela do sensor após completada a reação pelo CO. Nenhuma alteração foi observada na medida da reflectância (e nem se modificou a aparência da mancha negra de Pd⁰) - mesmo molhando-se o papel indicador com diferentes concentrações de HCl. Concluiu-se, portanto, que o oxigênio não interfere nas determinações de CO, pelo procedimento proposto. Conclusões semelhantes a esta foram também obtidas em outro trabalho¹⁴.

3.6. Comparação com Outro Sensor

Durante a realização do presente trabalho surgiu na literatura uma informação⁶⁴ sobre um sensor de fibras ópticas para a determinação de CO. A metodologia adotada neste trabalho consiste em dissolver PdCl₂ na solução do monômero antes da polimerização de parte da fibra óptica. Para reagir com Pd(II) o CO deve se difundir dentro da fibra, modificando suas propriedades ópticas. O método proposto⁶⁴ se aplica à mesma faixa de concentração do trabalho realizado na UNICAMP e possui nível de precisão semelhante (desvio padrão relativo de cerca de 10%), porém não tem possibilidade de aplicação a concentrações mais baixas devido às dificuldades de difusão do CO dentro da fibra.

3.7. Determinação de CO em Amostras mais Diluídas

Seria desejável estender a faixa de concentração da metodologia desenvolvida para níveis de CO encontrados no ar (alguns $\mu\text{L/L}$). Assim, procurou-se estudar, preliminarmente, a possibilidade de usar a metodologia desenvolvida para amostras mais diluídas. Isto foi feito com base na idéia de que volumes maiores de amostras diluídas dariam respostas adequadas (ver Figura 15). O procedimento delineado consistiu em passar através da cela de reação um volume fixo de amostras de CO, com concentrações variadas. Usou-se sacolas de amostragem de ar ("Tedlar bag") de 20 L; substituiu-se o detector por um bem mais sensível (Fotômetro Ealing); e usou-se uma Bomba Peristáltica MLW, com 16 tubos,

o que permitiu uma vazão de 1,2 mL/s.

Foram realizadas experiências estendendo a faixa de concentração de 4 a 0,05% de CO. Os resultados obtidos para 0,05 a 0,25% CO encontram-se na Tabela 2, cujos valores representam médias de 2 ou 3 determinações.

A Figura 17 mostra o comportamento dos valores de Função de Kubelka-Munk, $F(R)$, os quais apresentam conformação linear (coeficiente de correlação 0,98).

Os resultados experimentais de reflectância difusa para amostras diluídas (Tabela 2) apresentaram baixa reprodutibilidade (desvio médio relativo da ordem de 25%). Acredita-se que a principal causa da imprecisão dos dados está ligada à perda de umidade pelo papel indicador, em virtude do sopro do gás, impulsionado com alta pressão pela bomba peristáltica. De fato, verificou-se que o papel impregnado com Pd^{2+} deixa de reagir com CO à medida que se torna seco.

Pelas razões expostas acima, não foi possível atingir, nesta fase do trabalho, o teor de CO no ar (ver p. 02). No entanto, os níveis de concentração alcançados abrangem plenamente os teores de CO em gases de exaustão de veículos automotores. (Para veículos com motores do ciclo Otto, o PROCONVE⁶⁵ estabelece teor máximo de CO em marcha lenta de 2,5%, atualmente; a partir de 1997 deverá ser de 0,5%).

Sugere-se que, em futuros trabalhos, visando a faixa de concentração de CO no ar, deva-se obter um novo método de imobilização que minimize as perdas de água na fase reagente imobilizada.

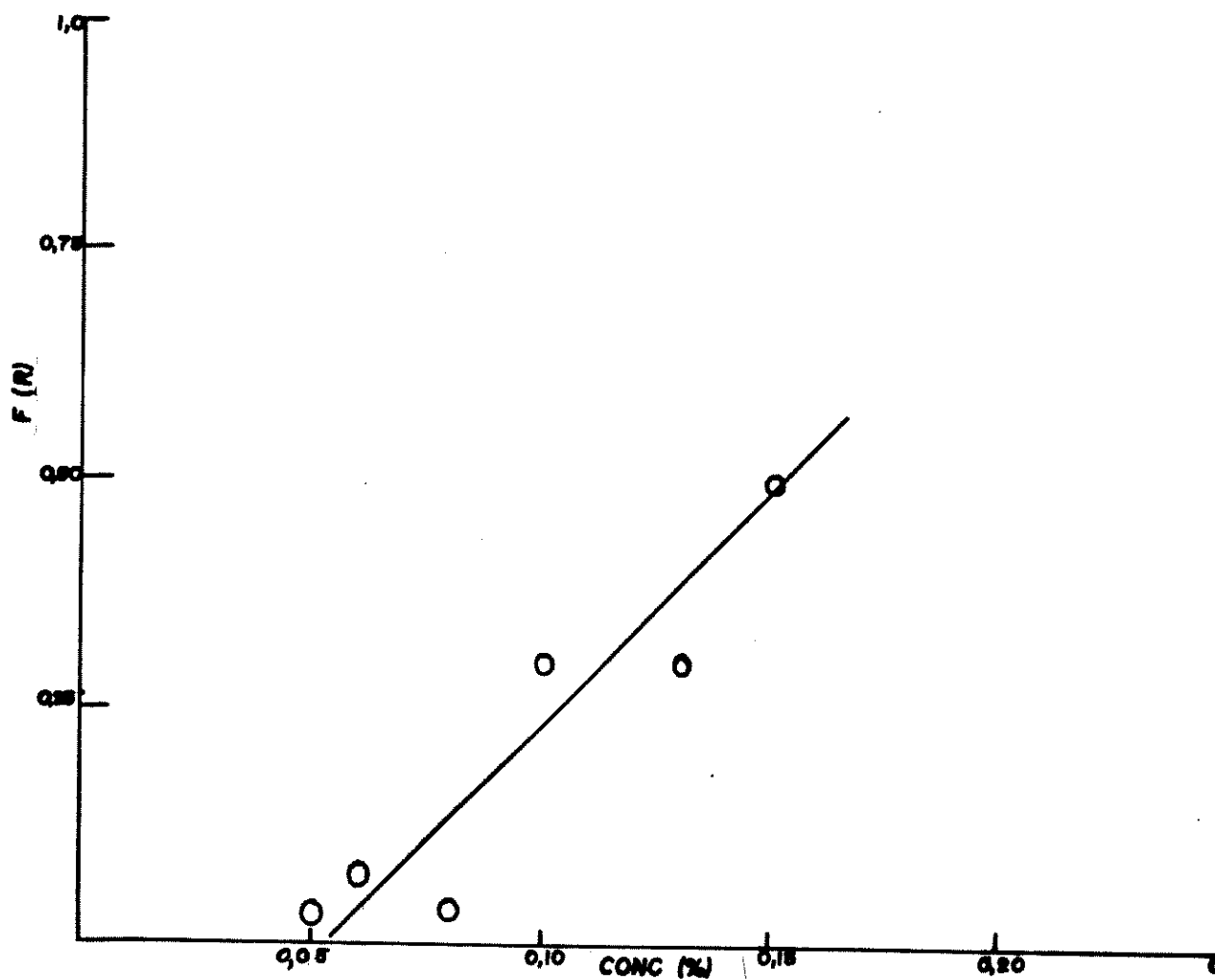


Figura 17 - Variação da função de Kubelka-Munk $F(R)$, com a concentração de CO (soluções diluídas).

Tabela 2 - Valores de Reflectância e da Função de Kubelka-Munk, $F(R)$, em Função da Concentração de CO (soluções diluídas).

Concentração (%, V/V)	Reflectância (R)	$F(R)$
0,05	0,8	0,03
0,06	0,7	0,06
0,08	0,8	0,03
0,10	0,5	0,3
0,13	0,5	0,3
0,15	0,4	0,5
0,25	0,25	1,1

4. CONCLUSÕES

Demonstrou-se no presente trabalho a possibilidade de uso de um novo sensor de fibra óptica para a determinação de CO.

O método desenvolvido no presente trabalho pode encontrar aplicação na detecção de vazamentos de CO em ambientes industriais. Nesta aplicação, o sensor de fibra óptica tem uma vantagem sobre outros detectores, porque não produz faísca elétrica e é imune a interferência eletromagnética. Também, o sensor pode ser construído com instrumentação de baixo custo (diodo emissor de luz, fotodiodo, etc.) e tem potencial para monitoramento contínuo e remoto.

Embora o sensor resultante do presente trabalho seja irreversível, ele pode ser usado na forma de um rolo de papel acionado por um motor, de maneira semelhante a outros sensores do mesmo tipo⁶⁶.

O uso do Adaptador de Fibra Óptica para um Espectrofotômetro Convencional pode ampliar a capacidade operacional do Espectrofotômetro, pela medida da reflectância e da luminescência.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SNELL, F.D.; ETTRE, L.S., editores, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Interscience, Volume 8, 1974.
2. "Carbon Monoxide", editado pelo Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Polluents, National Academy of Science, Washington DC, USA, 1977.
3. "Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 1989", editado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, São Paulo, 1990.
4. JACOBS, M.B., "The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons", Interscience, 1967.
5. SHEPHERD, M., Anal. Chem., 1947, 19, 77-81.
6. SHEPHERD, M.; SCHUHMANN, S.; MARTHADA, V.K., Anal. Chem., 1955, 27, 380-383.
7. ROSE, V.E.; PERKINS, J.L., Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1982, 43, 605-621.
8. McCONNAUGHEY, P.W.; McKEE, E.S.; PRITTS, I.M., Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1985, 46, 357-362.
9. LAMBERT, J.L.; HAMLIM, P.A., Anal. Letters, 1971 4(11), 745-750.

10. LAMBERT, J.L.; WIENS, R.E., Anal. Chem., 1974, 46(7), 929-930.
11. BELL, D.R.; REISZNER, K.D.; WEST, P.W., Anal. Chim. Acta, 1975, 77, 245-254.
12. TOMA, H.E.; GIESBRECHT, E.; MOLIN, J.M., An. Acad. Brasil. Cienc., 1976, 48(1), 41-46.
13. RAMAKRISHNA, T.V.; BALASUBRAMANIAM, N., Fresenius Z. Anal. Chem., 1977, 287, 313-314.
14. WALTERS, C.L., Microchem. J., 1982, 27, 116-123.
15. CORSINI, A.; CHAN, A.; MEHDI, H., Talanta, 1984, 31(1), 33-38.
16. ESTES, E.D.; HARDISON, D.L., Anal. Chem., 1986, 58, 945-950.
17. LAMBERT, J.L.; CHIANG, Y., Anal. Chem., 1984, 56, 608.
18. LEVAGGI, D.A.; FELDSTEIN, M., Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1984, 25, 64-66.
19. PAL, T.; GOUGRELY, A.; MAITHY, D.S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1987, 60, 3001-3004.

20. LAMBERT, J.L.; LLOW, Y.; POUKSTELLS, J.V., Environ. Sci. Technol., 1987, 21(5), 500-503.
21. SELVAPATHY, P.; PITCHAY, R., Talanta, 1990, 37(5), 539-544.
22. OYABU, T.; OSAWA, T.; KUROBE, T., Deushi Tsushim Gakkoi Ronbunshi, C, 1982, J 65-C(8), 615-621.
23. CRIDDLE, S.J.; CROOK, M.D., Anal. Proc. (London), 1983, 20(2), 53-56.
24. KUCHNICKI, T.C.; CAMPBELL, N.E.R., Anal. Biochem., 1983, 131(1), 34-41.
25. KREY, D.; DOBOS, K.; ZIMMER, G., Sens. Actuators, 1983, 3(2), 169-177.
26. ZAROMB, S.; STETTER, J.R.; O'GORMAN, D., J. Eletroanal. Chem. Interfacial Eletrochem., 1983, 148(2), 279-287.
27. KUWATA, S.; MIURA, N.; YAMAZOE, N.; SEIYAMA, T., Chem. Lett., 1984, (8), 1295-1296.
28. NAGASHIMA, K.; SUZUKI, S., Anal. Chim. Acta, 1984, 162, 153-159.
29. BOTT, B.; JONES, T.A.; MANN, B., Sens. Actuators, 1984, 5(1), 65-73.

30. TURNER, A.P.F.; ASTON, W.J.; HIGGINS, I.J.; BELL, J.M.; COLBY, J.; DAVIS, G.; HILL, H.A.O., Anal. Chim. Acta, 1984, 163, 161-174.
31. KATSUMOTO, M.; OKAMOTO, H.; KOBAYASHI, M., Deuki Kayaku Oyobe Kogyo Butsury Koyaku, 1985, 53(8), 577-581.
32. DRUGOV, Yu. S., Zavod. Lab., 1983, 49(11), 16-22.
33. RUVINSKII, L.Ya., AKCHURIN, F.G.; CHEREZOVA, V.V., Klim Tekhnol. Topl. Masel, 1983, (11), 39-40.
34. POZHIDAEV, V.M.; BAGDANCHIKOV, A.I.; MASLENNIKOV, V.G., Zovad. Lab., 1983, 49(9), 15-17.
35. VERGA, G.R.; HRCCC, J., High Resolut. Chromatogr. Commun., 1985, 8(8), 456-458.
36. PICKERING, W.F., "Pollution Evaluation - The Quantitative Aspects", Marcel Dekker, Nova York, 1977.
37. EWING, W.G., "Métodos Instrumentais de Análise Química", Ed. da USP, São Paulo, 1972.
38. GIOZZA, W.F.; CONFORTI, E.; WALDMAN, H., "Fibras Ópticas", Makron Books, São Paulo, 1991.
39. SILVA Jr., D.N.; TABINI, R., "Fibras Ópticas", Livros Érica, São Paulo, 1990.

40. DAKIN, J.; CULSHAW, B., "Optical Fiber Sensors: Principles and Components", Artrh House, Boston, 1988.
41. ALLARD, F.C., "Fiber Optics Handbook", McGraw-Hill, 1990.
42. SEITZ, W.R., CRC Critical Rev. Anal. Chem., 1988, 19, 135-173.
43. UNGAR, S., "Fibre Optics: Theory and Applications", John Wiley & Sons, 1990.
44. STERLING Jr., D.J., "Technician's Guide to Fiber Optics", Delmar Publishers, 1987.
45. NORRIS, J.O.W., Analyst, 1989, 114, 1359-1372.
46. HECHT, H.G., Anal. Chem., 1976, 48, 1775-1779.
47. KUBELKA, P.; MUNK, F., Z. Tech. Phys., 1931, 12, 593.
48. WENDLAND, W.W.; HECHT, H.G., "Reflectance Spectroscopy", Interscience, 1966.
49. SEITZ, W.R., Anal. Chem., 1984, 56, 16-34A.
50. NARAYANASWAMY, R.; SERVILLA III, F., J. Phys. E. Sci. Instrum., 1988, 21, 10-17.

51. WOLFBEIS, O.S., Fresenius Z. Anal. Chem., 1986, 325, 387-392.
52. DE OLIVEIRA, W.A.; NARAYANASWAMY, R., Talanta, 1992, 39 (11), 1499-1503.
53. WOLFBEIS, O.S., Pure & Appl. Chem., 1987, 59, 663-672.
54. PETERSON, J.I.; VUREK, G.G., Science, 1984, 224, 123-7.
55. WOLFBEIS, O.S.; POSCH, H.E.; KRONEIS, H.W., Anal. Chem., 1985, 57, 2556-2561.
56. KHUJUN, Z.; SEITZ, W.R., Anal. Chem., 1986, 58, 220-2.
57. DE OLIVEIRA, W.A., Química Nova, 1991, 14, 279-281.
58. "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry" - George Brauer, Editor, Academic Press, 1963, 645.
59. CHRISTIAN, G.D., "Analytical Chemistry", 4^a ed., John Wiley & Sons, 1986, Capítulo 18.
60. CHRISTMAN, A.A. et al., J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1937, 9, 1953.
61. SKOOG, D.A.; WEST, D.M., "Principles of Instrumental Analysis", Holt, Rinehart and Winston Inc., 1971.

62. "Silicon Photodiodes", editado por EG&G Judson, Montgomeryville, PA(EUA), 1990.
63. DENIS, P.N.J., "Photodetectors", Plenum Press, 1987.
64. ZHOU, Q.; SIGEL Jr., G.H., Chem. Biochem. Environm. Sensors, 1989, 1172, 157-161.
65. "PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores", editado pela CETESB, São Paulo, 1991.
66. NARAYANASWAMY, R.; SERVILLA III, F. Fresenius Z. Anal. Chem., 1988, 329, 789-92.