

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**“Estudo e Desenvolvimento de Optodo  
para medidas de pH, baseado em  
Poli(*orto*-anisidina)”**

**MARÍA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR**

**Dissertação de Mestrado**

**Orientador: Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira**

**CAMPINAS - 1996**



|              |           |
|--------------|-----------|
| UNIDADE      | Lib       |
| N.º CHAMADA: |           |
| V.           | Ex.       |
| TOMBO        | BC/27161  |
| PROC.        | 60-7196   |
| C            | D         |
| PREÇO        | R\$ 11,20 |
| DATA         | 2/12/96   |
| N.º CPD      |           |

CM-00086213-2

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

Taboada Sotomayor, Maria Del Pilar  
T115e Estudo e desenvolvimento de optodo para medidas de pH,  
baseado em poli(orto-anisidina). / Maria del Pilar Taboada  
Sotomayor. -- Campinas, [SP : s.d.], 1996.

Orientador: Wallace Alves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Cam-  
pinas. Instituto de Química.

1. Optodo. 2. Polímero condutor. 3. Fibra ótica. I.  
Oliveira, Wallace Alves de. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**A DEUS TODO PODEROSO,  
pela vida, fé e saúde concedida.**

**Dedico esta Tesis  
a mis Padres:  
Luis Taboada Aiquipa  
Genny Sotomayor de Taboada,  
por su amor, dedicación y apoyo en todo momento,  
para que lograra alcanzar mis objetivos trazados.**

**A mis hermanos:  
Martín, Mildre, Fanny, Luís e Milagros,  
e a todos mis familiares que  
siempre me apoyaron para salir adelante.**

**A Mi Amor:  
José Luis Paz Jara,  
por el amor, cariño, comprensión, respeto,  
e apoyo demostrado siempre desinteresadamente.**

**Ao Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira,  
pela dedicada orientação, constante estímulo  
e interesse com que acompanhou o desenvolvimento  
deste trabalho.**

**MUITO OBRIGADA**

## **AGRADECIMENTOS**

- À direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas condições fornecidas para a realização deste trabalho.
- Ao CNPq, pelo auxílio concedido.
- Ao Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli e ao Wilson Gazotti, pelas preciosas sugestões feitas durante o desenvolvimento deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.
- Aos funcionários da Biblioteca do IQ em especial a Bel e Toninho, pelo apoio constante desde a minha chegada ao Brasil.
- Aos meus amigos de laboratório : Matías, Fernando, Antenor, Teresa, Adriana, Beth, Rodrigo, Keila, Luciane, João, Laércio, Carlos, Benjamín, Billy e Olyr; e aos professores: Bertran, Graciliano, Tubino, Aleixo e Lauro pela amizade.
- Às minhas amigas Larisse, Sayuri e Vera, que conheci na UNICAMP e cuja amizade gostaria de tê-la para sempre.

OBRIGADA

# ÍNDICE

|                        | <b><u>Página</u></b> |
|------------------------|----------------------|
| LISTA DE TABELAS ..... | (i)                  |
| LISTA DE FIGURAS ..... | (ii)                 |
| RESUMO .....           | (v)                  |
| ABSTRACT .....         | (vi)                 |

## CAPÍTULO 1

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....                                                                            | 01 |
| 1.1. Fibras Ópticas : Fundamentos.....                                                         | 01 |
| 1.1.1 Reflexão interna total .....                                                             | 02 |
| 1.1.2 Abertura numérica.....                                                                   | 04 |
| 1.1.3 Atenuação .....                                                                          | 05 |
| 1.1.3.1 Perdas por absorção.....                                                               | 07 |
| 1.1.3.2 Perdas por espalhamento.....                                                           | 07 |
| 1.1.3.3. Perdas por curvaturas.....                                                            | 08 |
| 1.1.4 Tipos de fibras .....                                                                    | 09 |
| 1.1.4.1 Classificação das fibras ópticas, com base no<br>material usado para a fabricação..... | 10 |
| 1.1.4.2 Classificação das fibras ópticas, com base no<br>modo de propagação .....              | 12 |
| 1.1.4.3 Classificação das fibras ópticas, com base no<br>perfil do índice de refração .....    | 13 |
| 1.2. Sensores Químicos de Fibras Ópticas (SQFO).....                                           | 17 |
| 1.2.1 Classificação dos SQFO .....                                                             | 17 |
| 1.2.1.1 SQFO intrínsecos .....                                                                 | 18 |
| 1.2.1.2 SQFO extrínsecos .....                                                                 | 20 |
| 1.2.2 Princípios ópticos usados nos SQFO .....                                                 | 23 |



|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.2.2.1 SQFO Baseados em absorvância.....                              | 23 |
| 1.2.2.2 SQFO Baseados em fluorescência.....                            | 24 |
| 1.2.2.3 SQFO Baseados em reflectância .....                            | 25 |
| 1.2.3 Sistema com transdutor químico .....                             | 26 |
| 1.2.3.1 Imobilização do reagente.....                                  | 26 |
| 1.2.3.2 A reação analítica .....                                       | 28 |
| 1.2.4 Vantagens e desvantagens dos SQFO.....                           | 31 |
| 1.2.4.1 Vantagens.....                                                 | 31 |
| 1.2.4.2 Desvantagens.....                                              | 32 |
| 1.2.5 Áreas de aplicação.....                                          | 33 |
| 1.2.5.1 Análise biomédica.....                                         | 33 |
| 1.2.5.2 Análise industrial .....                                       | 34 |
| 1.2.5.3 Análise ambiental .....                                        | 35 |
| 1.2.5.4 Aplicação em química analítica .....                           | 35 |
| 1.3 Optodos Para Medidas de pH .....                                   | 36 |
| 1.3.1 Considerações fundamentais e gerais.....                         | 37 |
| 1.3.1.1 Definição de pH .....                                          | 37 |
| 1.3.1.2 Princípios de sensoramento óptico.....                         | 38 |
| 1.3.1.3 Efeito da força iônica e da temperatura.....                   | 40 |
| 1.3.1.4 Tempo de resposta .....                                        | 40 |
| 1.3.1.5 Estabilidade do sensor .....                                   | 41 |
| 1.3.2 Poli( <i>orto</i> -anisidina).....                               | 41 |
| 1.3.2.1 Características da Poli( <i>orto</i> -anisidina).....          | 42 |
| 1.3.2.2 Modificação estrutural da PoAnis com as mudanças<br>do pH..... | 44 |
| 1.3.2.3 Síntese da PoAnis .....                                        | 46 |
| 1.4. Objetivo.....                                                     | 49 |

## **CAPÍTULO 2**

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2. PARTE EXPERIMENTAL.....                                                             | 50 |
| 2.1. Reagentes e Soluções Utilizados.....                                              | 50 |
| 2.1.1 Reagentes e solventes.....                                                       | 50 |
| 2.1.2 Soluções tampão.....                                                             | 50 |
| 2.1.2.1 Soluções padrão usadas na preparação dos tampões.....                          | 50 |
| 2.1.2.2 Preparação das soluções tampão .....                                           | 51 |
| 2.1.3 Poli( <i>orto</i> -anisidina) dopada com ácido clorídrico: PoAnis/HCl.....       | 56 |
| 2.1.3.1 Preparação da PoAnis/HCl a partir de PoAnis/TSA .....                          | 56 |
| 2.1.3.2 Preparação das soluções aquosas de PoAnis/HCl<br>com vários valores de pH..... | 56 |
| 2.2. Instrumentação .....                                                              | 58 |
| 2.3. Preparação das Fases Sensíveis ao pH .....                                        | 59 |
| 2.3.1 PoAnis/TSA imobilizada em acetato de celulose.....                               | 59 |
| 2.3.1.1 Preparação da solução de acetato de celulose/<br>DMFA /água.....               | 59 |
| 2.3.1.2 Preparação da solução de PoAnis/TSA.....                                       | 59 |
| 2.3.1.3 Preparação da blenda polimérica de PoAnis/TSA e<br>acetato de celulose .....   | 59 |
| 2.3.2 PoAnis/TSA adsorvida sobre polietileno.....                                      | 60 |
| 2.3.2.1 Preparação do suporte .....                                                    | 60 |
| 2.3.2.2 Preparação da solução de PoAnis/TSA.....                                       | 61 |
| 2.3.2.3 Preparação do filme sensor ao pH .....                                         | 61 |
| 2.4. Arranjos de Fibras Ópticas Utilizados .....                                       | 61 |
| 2.4.1 Feixe bifurcado de fibras ópticas .....                                          | 61 |
| 2.4.2 Arranjo com dois cabos de fibra única .....                                      | 62 |
| 2.5. Construção dos Optodos para pH .....                                              | 63 |
| 2.6. Obtenção do Sinal Analítico .....                                                 | 66 |

## **CAPÍTULO 3**

|                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                                                           | 67 |
| 3.1. Estudos Preliminares: Testes de Reconhecimento da PoAnis.....                                                                       | 67 |
| 3.1.1 Estudos espectrofotométricos da PoAnis em solução .....                                                                            | 67 |
| 3.1.2 Imobilização da PoAnis/TSA.....                                                                                                    | 70 |
| 3.2. Optodo de Feixe Bifurcado de Fibras Ópticas, Usando uma Blenda Polimérica como Fase Sensora ao pH : <u>OPTODO-1</u> .....           | 71 |
| 3.2.1 Espectros de reflectância difusa .....                                                                                             | 71 |
| 3.2.2 Curvas analíticas.....                                                                                                             | 73 |
| 3.2.3 Tempo de resposta e reversibilidade.....                                                                                           | 76 |
| 3.2.3.1 Tempo de resposta .....                                                                                                          | 76 |
| 3.2.3.2 Reversibilidade .....                                                                                                            | 78 |
| 3.2.4 Repetibilidade .....                                                                                                               | 79 |
| 3.2.5 Efeito da força iônica e do eletrólito suporte.....                                                                                | 81 |
| 3.2.6 Tempo de vida e estabilidade .....                                                                                                 | 86 |
| 3.3. Optodo com Dois Cabos de Fibra Óptica Única Filme de PoAnis/TSA Apoiada Sobre Polietileno de Alta Densidade : <u>OPTODO-2</u> ..... | 87 |
| 3.3.1 Características do arranjo com dois cabos de fibra óptica única .....                                                              | 89 |
| 3.3.1.1 Distância de separação entre a superfície refletora e as fibras ópticas .....                                                    | 89 |
| 3.3.1.2 Ângulo formado entre os dois cabos de fibra óptica.....                                                                          | 90 |
| 3.3.2 Espectros de reflectância difusa .....                                                                                             | 92 |
| 3.3.3 Curvas analíticas.....                                                                                                             | 93 |
| 3.3.4 Tempo de resposta .....                                                                                                            | 95 |
| 3.3.5 Tempo de vida do sensor.....                                                                                                       | 96 |

## **CAPÍTULO 4**

|                     |    |
|---------------------|----|
| 4. CONCLUSÕES ..... | 98 |
|---------------------|----|

## **CAPÍTULO 5**

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS ..... | 100 |
|------------------------------------|-----|

## LISTA DE TABELAS

### Página

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1.2.1 : Reações analíticas para sensores ópticos .....                                                                                                            | 29 |
| Tabela 1.2.2 : Analitos de interesse clínico indicando os índices normais<br>de concentração no sangue.....                                                              | 34 |
| Tabela 1.3.1 : Propriedades da Poli( <i>orto</i> -anisidina) .....                                                                                                       | 43 |
| Tabela 2.1.1 : Preparação de tampões com força iônica 0,15 mol/L.....                                                                                                    | 52 |
| Tabela 2.1.2 : Pesos dos sais de lítio e sódio para ajustar a força iônica<br>para 0,30 e 0,50 mol/L, para 50,0 mL de solução tampão<br>de força iônica 0,15 mol/L ..... | 55 |
| Tabela 3.1.1 : Valores do comprimento de onda ( $\lambda$ ) de máxima<br>absorção com o pH de soluções aquosas de 100 mg/L<br>de PoAnis/HCl.....                         | 69 |
| Tabela 3.2.1 : Tempos de resposta do Optodo 1 para variações no sinal<br>(S) de 63% e 90% .....                                                                          | 77 |
| Tabela 3.2.2 : Dados de pH obtidos com o Optodo 1, correspondentes<br>a uma solução tampão 11,1 .....                                                                    | 79 |
| Tabela 3.3.1 : Características da PoAnis em solução e imobilizada, para<br>meios representativos de pH .....                                                             | 87 |
| Tabela 3.3.2 : Influência da distância de separação entre o filme refletor<br>e as fibras ópticas .....                                                                  | 90 |
| Tabela 3.3.3 : Influência do ângulo entre os dois cabos de fibra óptica.....                                                                                             | 91 |
| Tabela 3.3.4 : Tempos de resposta do Optodo 2 para variações no sinal<br>(S) de 63% e 90% .....                                                                          | 96 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                 | <u>Página</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Figura 1.1.1 : Diagrama da fibra óptica .....                                                                                                   | 01            |
| Figura 1.1.2 : Ilustração dos fenômenos de refração e reflexão .....                                                                            | 02            |
| Figura 1.1.3 : Indicação do princípio da reflexão interna total (a) e<br>da propagação do raio na fibra óptica (b) .....                        | 03            |
| Figura 1.1.4 : Indicação do ângulo de aceitação (a) e do cone de<br>aceitação (b) numa fibra óptica .....                                       | 04            |
| Figura 1.1.5 : Espectros de atenuação de fibras ópticas de dois<br>diferentes materiais .....                                                   | 06            |
| Figura 1.1.6 : Ilustração do fenômeno de espalhamento da luz numa<br>fibra óptica .....                                                         | 07            |
| Figura 1.1.7 : Representação de uma macrocurvatura numa fibra óptica ....                                                                       | 08            |
| Figura 1.1.8 : Representação de uma microcurvatura numa fibra óptica ....                                                                       | 09            |
| Figura 1.1.9 : Trajetória de raios ópticos entrando na fibra óptica<br>com ângulos diferentes .....                                             | 10            |
| Figura 1.1.10: Fibra óptica monomodo .....                                                                                                      | 12            |
| Figura 1.1.11: Fibra óptica multimodo .....                                                                                                     | 13            |
| Figura 1.1.12: Perfil dos índices tipo degrau .....                                                                                             | 14            |
| Figura 1.1.13: Esquematização da entrada de raios ópticos numa<br>fibra óptica de índice degrau .....                                           | 14            |
| Figura 1.1.14: Fibra do tipo índice gradual. (a) Perfil do índice tipo<br>gradual e (b) Seção longitudinal da fibra com perfil<br>gradual ..... | 16            |
| Figura 1.2.1 : Esquema do funcionamento de um sensor químico<br>de fibra óptica, intrínseco .....                                               | 18            |
| Figura 1.2.2 : Indicação do fenômeno que origina a “Onda Evanescente” ...                                                                       | 19            |
| Figura 1.2.3 : Representação da onda harmônica evanescente<br>quando penetra no meio circundante .....                                          | 19            |
| Figura 1.2.4 : Sensores químicos de fibra óptica, extrínsecos .....                                                                             | 20            |

|                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.2.5 : Representação esquemática da imobilização do reagente sensível ao analito, num SQFO do tipo extrínseco.....                                                                        | 21 |
| Figura 1.2.6 : Arranjos de fibras ópticas que não incluem reagente imobilizado .....                                                                                                              | 23 |
| Figura 1.2.7: Representação esquemática dos diferentes métodos de imobilização do reagente, R, num suporte sólido .....                                                                           | 27 |
| Figura 1.3.1 : Cella eletroquímica usada na polimerização da <i>orto</i> -anisidina.....                                                                                                          | 47 |
| Figura 1.3.2 : Aparelhagem usada na síntese química da PoAnis/TSA .....                                                                                                                           | 48 |
| Figura 2.2.1 : Diagrama da instrumentação usada .....                                                                                                                                             | 58 |
| Figura 2.3.1 : Espectro ATR do polietileno usado .....                                                                                                                                            | 60 |
| Figura 2.4.1 : (a) Vista lateral de um feixe bifurcado de fibras ópticas<br>(b) Vista frontal da distribuição das fibras ópticas num feixe bifurcado.....                                         | 62 |
| Figura 2.4.2 : Diagrama esquemático da cela de acrílico construída para fixar os cabos de fibra óptica .....                                                                                      | 63 |
| Figura 2.5.1 : Representação esquemática do Optodo construído com o feixe bifurcado de fibras ópticas de borossilicato e a blenda polimérica de PoAnis/TSA e acetato de celulose ( OPTODO 1)..... | 64 |
| Figura 2.5.2 : Representação esquemática do Optodo construído com o arranjo de dois cabos de fibra única e a PoAnis/TSA apoiada sobre polietileno ou OPTODO 2 .....                               | 65 |
| Figura 3.1.1 : Espectros de absorvância da PoAnis/HCl obtidos com vários valores de pH .....                                                                                                      | 68 |
| Figura 3.1.2 : Variação do comprimento de onda de máxima absorção com o pH, para uma solução de PoAnis/HCl de 100 mg/L .....                                                                      | 69 |

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.2.1 : Espectros experimentais típicos, de reflectância difusa do Optodo 1 .....                                                                                        | 71 |
| Figura 3.2.2 : Espectros experimentalmente obtidos para o Optodo 1, usados no cálculo da reflectância normalizada .....                                                         | 74 |
| Figura 3.2.3 : Curva analítica para o Optodo 1, usando um conjunto de soluções tampão de força iônica 0,30 mol/L, ajustada com NaCl .....                                       | 75 |
| Figura 3.2.4 : Perfil da resposta do Optodo 1 com a variação do pH .....                                                                                                        | 76 |
| Figura 3.2.5 : Perfil da reversibilidade do Optodo 1 .....                                                                                                                      | 78 |
| Figura 3.2.6 : Curvas analíticas para o Optodo 1 obtidas no estudo da repetibilidade, usando um conjunto de soluções tampão de força iônica 0,15 mol/L, ajustada com NaCl ..... | 80 |
| Figura 3.2.7 : Curvas analíticas do Optodo 1 obtidas num intervalo de tempo de 20 dias .....                                                                                    | 81 |
| Figura 3.2.8 : Respostas do Optodo para pH como função da força iônica (I) e do eletrólito suporte usado para o ajuste da força iônica .....                                    | 82 |
| Figura 3.2.9. : Comparação do perfil obtido para as curvas analíticas, usando três diferentes eletrólitos suportes, para o ajuste da força iônica .....                         | 85 |
| Figura 3.3.1 : Influência da distância de separação entre as fibras ópticas e a superfície refletora, no arranjo com dois cabos de fibra única .....                            | 89 |
| Figura 3.3.2 : Posicionamento dos cabos de fibra óptica, indicando os parâmetros experimentalmente determinados para a obtenção do melhor sinal .....                           | 91 |
| Figura 3.3.3 : Espectros experimentais típicos de reflectância difusa do Optodo 2 .....                                                                                         | 92 |
| Figura 3.3.4 : Dados analíticos, e curva resultante do ajuste matemático, para o Optodo 2 .....                                                                                 | 93 |
| Figura 3.3.5 : Perfil da resposta do Optodo 2 com a variação do pH .....                                                                                                        | 95 |



## RESUMO

**Título :** “Estudo e Desenvolvimento de Optodo para medidas de pH, baseado em Poli(*orto*-anisidina)”

**Autora :** **María Del Pilar Taboada Sotomayor**

**Orientador :** **Prof. Dr. Wallace Alves De Oliveira**

Este trabalho descreve o desenvolvimento de sensores ópticos, capazes de medir valores de pH, baseado na reflectância difusa de um polímero condutor, na região visível do espectro eletromagnético. O material sensível ao pH, foi o polímero condutor poli(*orto*-anisidina) dopado com o ácido *para*-toluenossulfônico (**PoAnis/TSA**), imobilizado num suporte polimérico.

Dois optodos para pH foram desenvolvidos.

O primeiro optodo utilizou um arranjo de feixe bifurcado de fibras ópticas de borosilicato, onde a fase sensora consiste de uma blenda polimérica formada por PoAnis/TSA e acetato de celulose a qual foi fixada mecanicamente na extremidade do feixe. O sensor obtido desta maneira apresentou uma faixa de resposta de pH 4,9 a 10,5, com uma precisão de  $\pm 0,01$  unidades de pH e um tempo de vida de mais de 9 meses. A resposta do sensor foi dependente da força iônica da solução testada e do eletrólito suporte usado no ajuste da força iônica.

O segundo optodo consiste de dois cabos de fibra óptica de plástico de 1,0 mm de diâmetro total (sem a capa), colocados num adaptador de acrílico especialmente construído para manter as fibras numa posição fixa. Neste optodo, um fino filme de PoAnis/TSA foi depositado sobre a superfície de polietileno de alta densidade, para se obter a fase sensora do optodo, a qual foi fixada mecanicamente no adaptador que continha os dois cabos de fibra única. O sensor assim construído, atingiu uma faixa de resposta de pH 2,0 a 10,0, apresentando relativamente maior rapidez de resposta.

O tempo de resposta dos optodos para variação do 90% do sinal foi de 5,0 minutos.

## ABSTRACT

**Title :** “Study and Development of Optode for the Measurement of pH, based on Poly(*ortho*-anisidine)”

**Author :** María Del Pilar Taboada Sotomayor

**Supervisor :** Prof. Dr. Wallace Alves De Oliveira

This dissertation describes the development of an optical sensor for the measurement of pH. The sensor works by measuring the diffuse reflectance of a conducting polymer, in the visible range of the spectrum. The pH sensitive material was poly-*o*-methoxyaniline doped by *para*-toluene sulfonic acid (**PoAnis/TSA**), which was immobilized either on or within a polymeric structure.

Two optodes were developed.

The first optode was assembled using a bifurcated bundle of borosilicate optical fibers. The sensing phase was a polymeric composite made of PoAnis/TSA and cellulose acetate, and was fixed at the common end of the bifurcated bundle. This optode allowed measurements in the pH range from 4,9 to 10,5 with a precision of  $\pm 0,01$  pH. The lifetime of this sensor was more than 9 months. The sensor response depended on the ionic strength of the solution and on the supporting electrolyte used to adjust the ionic strength.

The second optode was built using two cables of optical fibers, each one having a single plastic fibre with 1,0 mm diameter. The two cables were fixed in a perspex block, together with the pH sensitive layer. The sensing phase of this optode consisted of a film of PoAnis/TSA polyethylene. This optode yielded measurements in a working range from pH 2,0 to 10,0, and with relatively faster response times.

For both optodes, the response time for 90% change was 5,0 minutes.

# **CAPÍTULO 1**

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização das fibras ópticas para o monitoramento, determinação e medição de algum analito químico<sup>[1-3]</sup> ou grandeza física<sup>[4,5]</sup>, não é nova. Trabalhos iniciais explorando o uso de fibras ópticas com essa finalidade, foram relatados já no princípio da década passada e a quantidade de trabalhos publicados tem aumentado rapidamente desde então.

O avanço na tecnologia de fabricação de fibras ópticas e dos componentes opto-eletrônicos<sup>[6-9]</sup>, tem promovido e intensificado a pesquisa nesta área de *sensores de fibras ópticas* (SFO), que juntamente com outros fatores tais como aplicações industriais, investimentos financeiros e grande demanda do mercado, têm gerado um rápido avanço na tecnologia dos SFO.

Considerando que as fibras ópticas são os elementos fundamentais nos SFO, faz-se necessária uma descrição das suas características mais relevantes, para melhor entender o mecanismo de funcionamento dos SFO.

### 1.1. Fibras Ópticas: Fundamentos

As fibras ópticas são finos cabos de materiais dielétricos, flexíveis e transparentes (plástico, vidro ou silica fundida). Apresentam uma estrutura cilíndrica composta de uma região central, *núcleo*, circundada por uma camada exterior chamada de *casca* (Figura 1.1.1), usualmente com diâmetros fluando desde uns poucos micrômetros ( $0,05\ \mu\text{m}$ ) até alguns milímetros (6 mm).



**Figura 1.1.1 : Diagrama da fibra óptica.**

As fibras ópticas estão usualmente protegidas por *capas* de plástico, constituídas comumente de uma capa interna de silicone e uma capa mais externa de policarbonato, sendo que esta última fornece proteção mecânica à fibra. A fibra óptica é protegida do grande coeficiente de expansão térmica do policarbonato, pela capa mais interna de silicone.

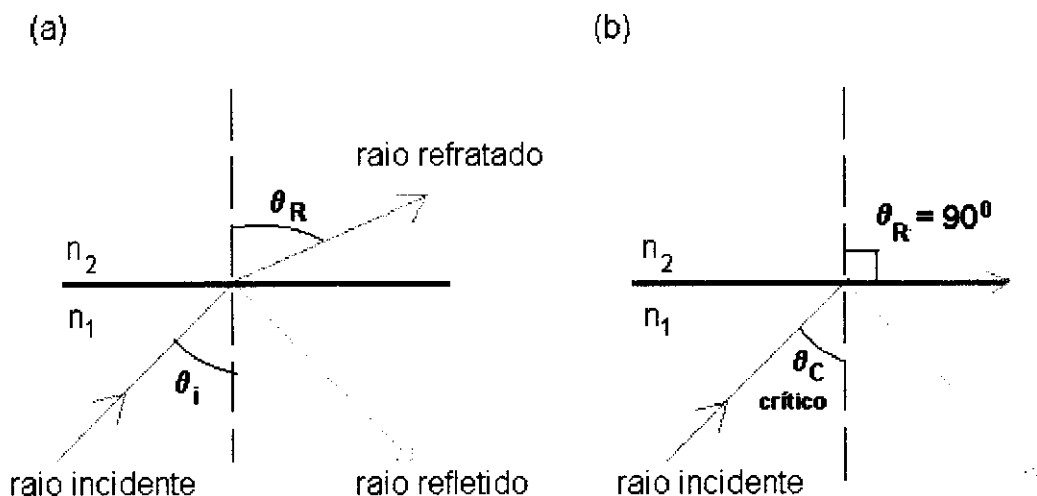
A propriedade mais relevante das fibras ópticas é sua capacidade de transmitir a radiação óptica a distâncias consideráveis (várias centenas de metros ou mais).

O princípio físico do funcionamento das fibras é o fenômeno da reflexão interna total. Comumente a fibra óptica é caracterizada pelos parâmetros de abertura numérica (A.N.), atenuação e tipo de fibra.

### 1.1.1 Reflexão Interna Total.

Como foi indicado antes, o princípio físico básico de funcionamento das fibras ópticas é o fenômeno da *reflexão interna total*. Quando um raio de luz incide na interface de dois meios com diferentes índices de refração,  $n_1$  e  $n_2$ , ele pode ser refratado ou refletido, dependendo do seu ângulo de incidência,  $\theta_i$ , {Figura 1.1.2(a)}.

Existe um valor para  $\theta_i$ , onde o ângulo do raio refratado,  $\theta_R$ , é  $90^\circ$ ; neste caso,  $\theta_i$  é chamado de *ângulo crítico*,  $\theta_C$ , como é mostrado na Figura 1.1.2(b).



**Figura 1.1.2. : Ilustração dos fenômenos de refração e reflexão, ( $n_2 < n_1$ ).**

Segundo a lei de Snell o ângulo crítico,  $\theta_c$ , depende só dos índices de refração dos meios de propagação, ou seja<sup>[2]</sup>,

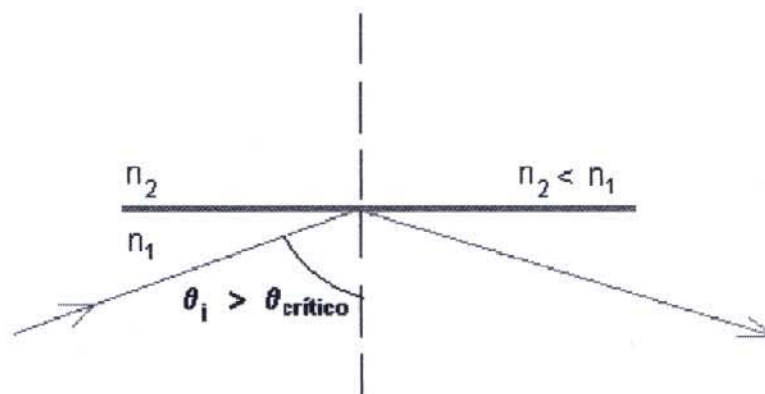
$$n_1 \sin \theta_c = n_2 \sin \theta_R \quad (1.1.1)$$

$$\sin \theta_c = n_2 / n_1 \quad (1.1.2)$$

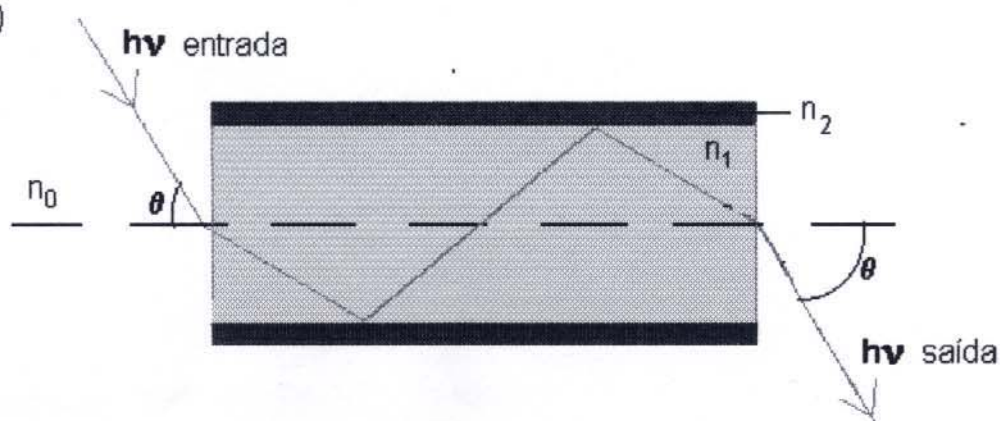
Então, a reflexão interna total acontecerá quando o ângulo de incidência,  $\theta_i$ , for maior que o ângulo crítico  $\theta_c$ , como é mostrado na Figura 1.1.3(a).

Nas fibras ópticas  $n_1$  é o índice de refração do material que forma o núcleo, e  $n_2$  é o índice de refração do material que forma a casca, {Figura 1.1.3(b)}.

(a)



(b)



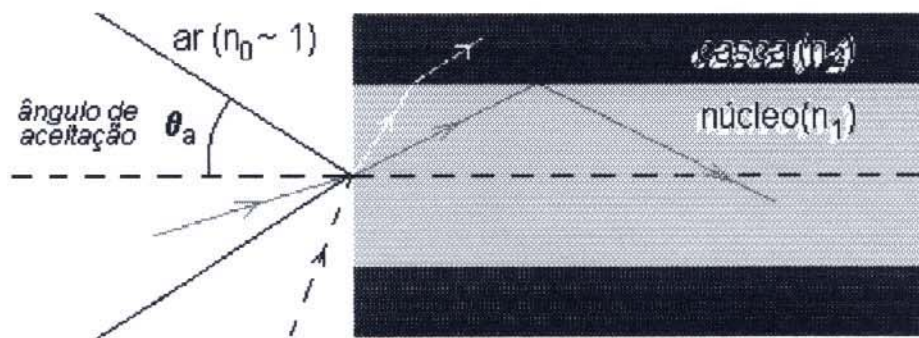
**Figura 1.1.3 :** Indicação do princípio da reflexão interna total (a) e da propagação do raio na fibra óptica (b).



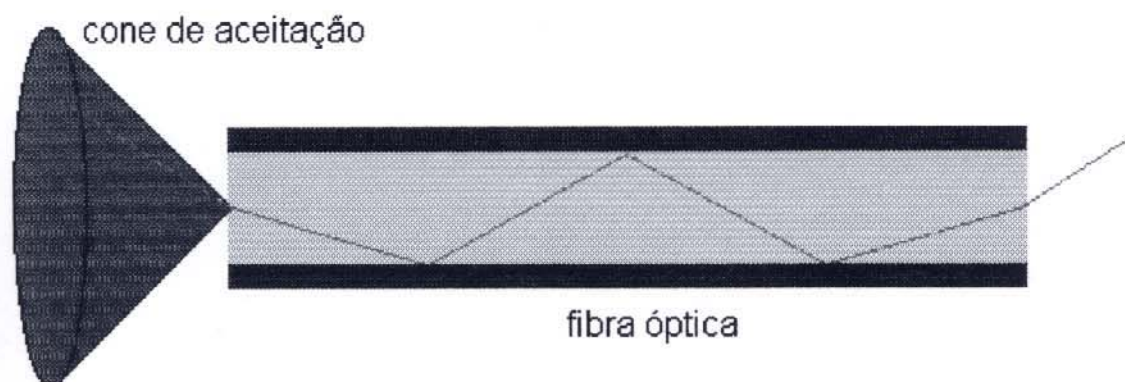
### 1.1.2 Abertura Numérica

Para que um raio de luz seja propagado através de uma fibra óptica, deverá formar com o eixo central da fibra um ângulo máximo,  $\theta_a$ , tal que se produza o fenômeno de reflexão interna total {figura 1.1.4(a)}, e que determinará a quantidade de luz que pode ser aceita dentro da fibra óptica. Produz-se, assim, um cone de aceitação de luz na entrada da fibra óptica {figura 1.1.4(b)}, sendo que todo raio de luz que não cumpra esta condição não será propagado e simplesmente será perdido.

(a)



(b)



**Figura 1.1.4** : Indicação do ângulo de aceitação (a); e do cone de aceitação (b) numa fibra óptica.

Teoricamente,  $\theta_a$ , depende dos índices de refração do núcleo da fibra ( $n_1$ ), da casca ( $n_2$ ) e do meio onde a fibra está imersa ( $n_0$ ), relacionados pela fórmula seguinte<sup>[2]</sup>:

$$\text{sen}\theta_a = \{[(n_1)^2 - (n_2)^2]^{0,5}\} / n_0 \quad (1.1.3)$$

A abertura numérica é definida como<sup>[2]</sup>:

$$\text{A.N.} = n_0 \text{sen}\theta_a \quad (1.1.4)$$

No caso do ar ( $n_0 \cong 1,00$ ) tem-se:

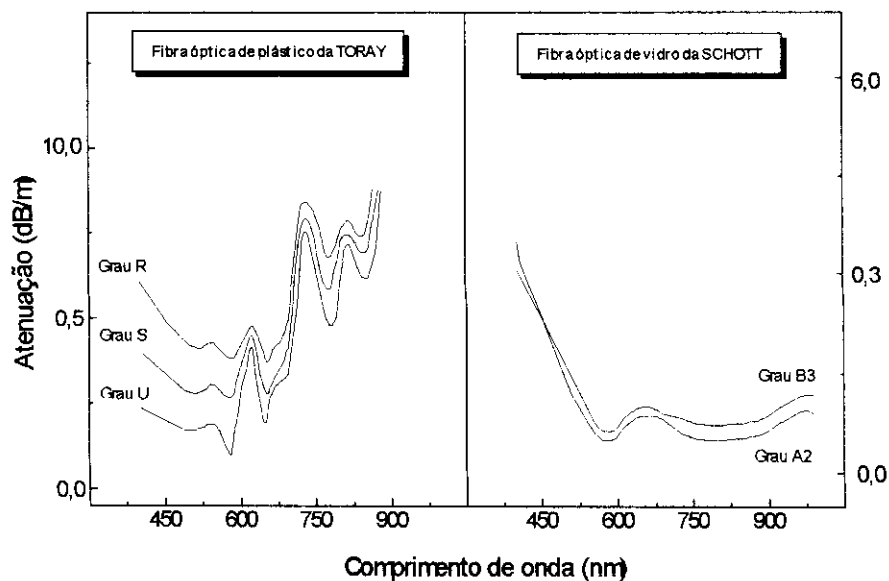
$$\text{A.N.} = [(n_1)^2 - (n_2)^2]^{0,5} \quad (1.1.5)$$

### 1.1.3 Atenuação

A atenuação é uma característica muito importante das fibras ópticas, pois indica a perda na potência óptica da fibra durante a transmissão da luz.

A atenuação numa fibra óptica varia com o comprimento de onda, tal como é ilustrado na Figura 1.1.5.





**Figura 1.1.5. : Espectros de atenuação de fibras ópticas de dois diferentes materias**

Uma fibra óptica, entre várias, será de melhor qualidade quando o valor de sua atenuação, dentro da faixa de comprimento de onda de interesse, for menor. A atenuação é expressa usualmente em unidades de decibéis (dB) por quilômetro ou metro, e está definida como<sup>[10]</sup>:

$$\text{atenuação} = \frac{10}{L} \log \frac{P_s}{P_e} \quad (1.1.6)$$

Onde:  $P_s$  e  $P_e$ ; são as potências ópticas de saída e entrada, respectivamente e  $L$  é o comprimento da fibra óptica.

Na prática, a atenuação é causada principalmente por absorção e espalhamento da radiação. Também há perdas nas curvaturas, emendas e conexões entre segmentos de fibras com a fonte e os fotodetectores.

### 1.1.3.1 Perdas por absorção

Dois mecanismos principalmente causam as perdas por absorção:

#### (a) Absorção Intrínseca:

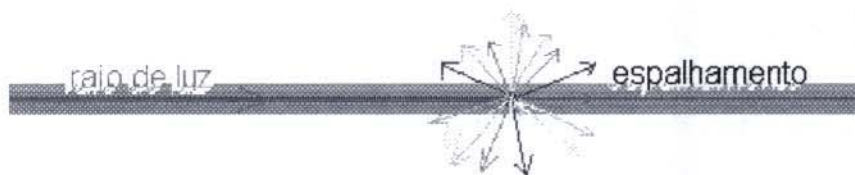
Ligada principalmente ao material usado na composição da fibra, pois ele define a transparência da fibra numa região espectral específica.

#### (b) Absorção Extrínseca:

Resultado da contaminação de impurezas que o material da fibra incorpora durante seu processo de fabricação. Com o uso de técnicas de fabricação derivadas da tecnologia de semicondutores, que oferecem um ótimo controle de impurezas, é possível manter a contaminação em níveis aceitáveis.

### 1.1.3.2 Perdas por espalhamento

São perdas de energia óptica originadas das imperfeições na fibra, e que resultam no *espalhamento* da luz em todas as direções, tal como é ilustrado na Figura 1.1.6.



**Figura-1.1.6** : Ilustração do fenômeno de espalhamento da luz numa fibra óptica.

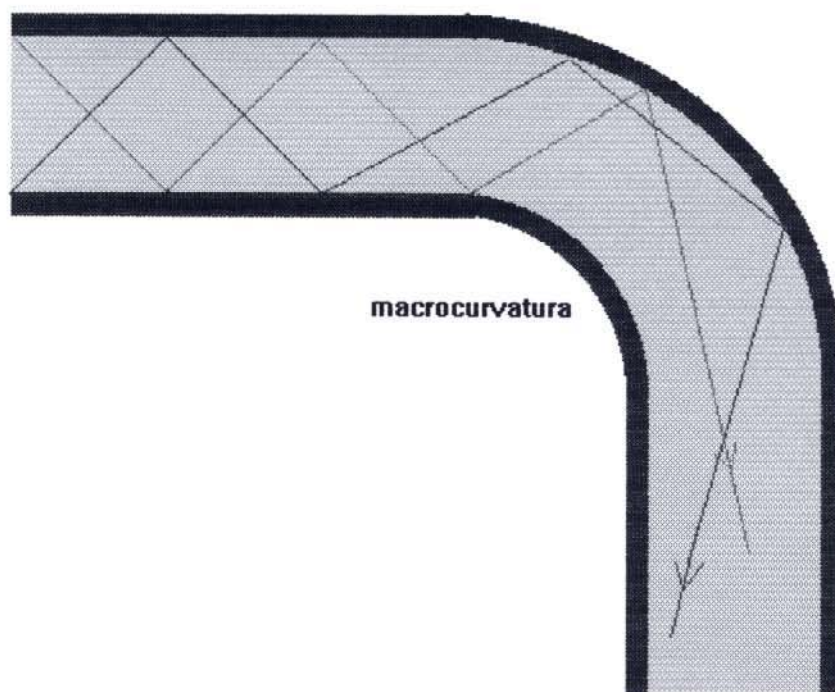
O espalhamento é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda ( $\lambda^{-4}$ ), e, portanto, diminui rapidamente na direção de valores maiores de comprimentos de onda. O espalhamento de Rayleigh é o mecanismo de espalhamento mais comum, e é causado por variações de natureza aleatória na densidade do material da fibra. Estas variações são o resultado de flutuações na composição do material da fibra, defeitos e não homogeneidade estrutural causados durante o processo de fabricação. Estas alterações na densidade do material ocorrem em distâncias muito pequenas, quando comparados com o comprimento de onda da luz transmitida.

### 1.1.3.3 Perdas por curvaturas

Dois tipos de curvaturas originam perdas de transmissão numa fibra óptica:

#### (a) Macrocurvaturas:

Que acontecem geralmente quando um cabo de fibras dobra durante o manuseio dela, tal como é ilustrado na Figura 1.1.7. Estas curvaturas apresentam raios de curvatura maiores, quando comparados com o diâmetro da fibra.

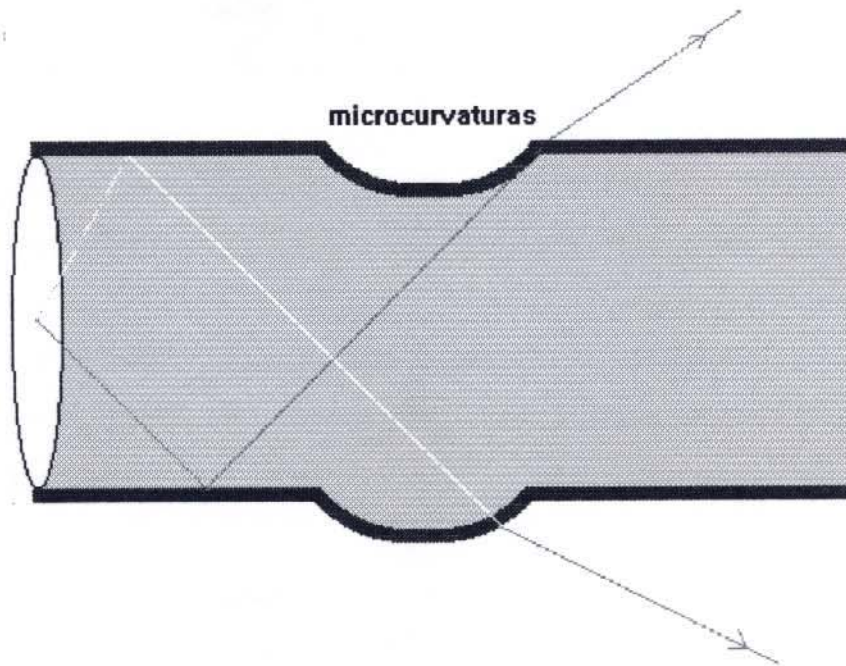


**Figura 1.1.7 : Representação de uma macrocurvatura numa fibra óptica.**

#### (b) Microcurvaturas:

São aleatórios e de dimensões microscópicas, com diâmetros de curvaturas próximos aos raios do núcleo da fibra. Comumente aparecem na interface núcleo-casca, (Figura 1.1.8) durante a fabricação da fibra ou durante o processo de incorporação da fibra dentro da capa protetora.





**Figura 1.1.8** : Representação de uma microcurvatura numa fibra óptica.

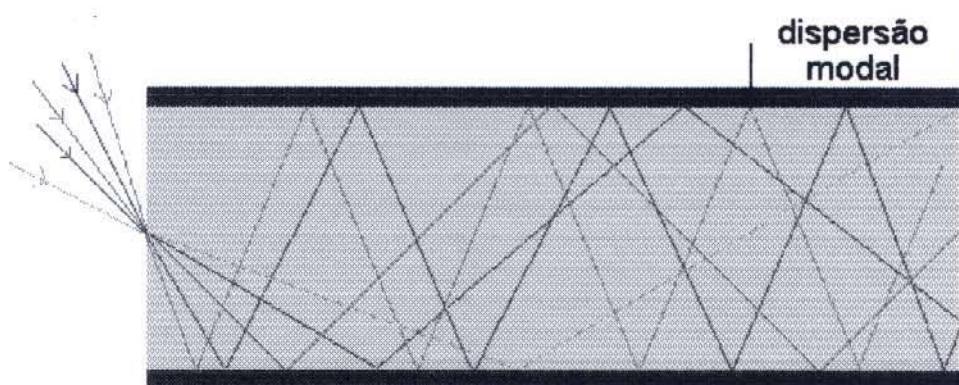
#### 1.1.4 Tipos de Fibras

Antes de descrever os tipos de fibras ópticas, é importante esclarecer alguns termos que serão usados na classificação das fibras.

**MODOS** : O modo é um conceito matemático e físico, que descreve a propagação da luz através de um meio. Em sua forma matemática, o modo é derivado das equações de Maxwell<sup>[11]</sup>.

Sendo que a propagação da luz segue regras estritas, cada modo de propagação é caracterizado por uma configuração específica de seu campo eletromagnético, que se repete ao longo do meio de propagação, a cada comprimento de onda. Assim, um modo é uma solução permitida pelas equações de Maxwell, para a propagação de uma onda eletromagnética<sup>[2,10-12]</sup>. O tratamento matemático e a interpretação dos resultados são bastante complexos. Num conceito menos rigoroso, pode-se dizer que um modo é simplesmente o caminho que um raio de luz segue num dado meio de propagação, que neste caso particular trata-se de uma fibra óptica.

**DISPERSÃO MODAL** : É o fenômeno que acontece como resultado dos diferentes atrasos de propagação dos modos que transportam a energia luminosa, gerando a distorsão dos sinais transmitidos, e impondo, portanto, uma limitação na capacidade de transmissão das fibras ópticas. Para um mesmo comprimento de onda, os modos de propagação podem entrar na fibra com ângulos diferentes. Modos entrando com ângulos maiores se propagarão mais devagar que aqueles modos que entram com ângulos menores, como é ilustrado na Figura 1.1.9.



**Figura 1.1.9** : Trajetória de raios ópticos entrando na fibra óptica com ângulos diferentes.

As fibras ópticas podem ser classificadas com base no material usado para a fabricação das fibras, com base no perfil do índice de refração do núcleo e conforme o modo de propagação.

#### **1.1.4.1 Classificação das fibras ópticas, com base no material usado para a fabricação**

Por este critério temos três tipos de fibra:

##### **(a) Fibras totalmente de plástico:**

Elas possuem o núcleo e a casca de plástico. São fabricadas de plásticos transparentes, tais como; silicone, polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno, entre outros. Caracterizam-se principalmente por: (i) sua grande flexibilidade mecânica; (ii) por apresentar dimensões relativamente grandes,

com diâmetros do núcleo variando tipicamente de 100 a 1000  $\mu\text{m}$ , e com a dimensão da casca não maior do que 10% do diâmetro do núcleo; (iii) por seu baixo custo.

Por outro lado, estes tipos de fibras apresentam altas perdas de transmissão, tipicamente superiores a centenas de decibéis por Km, na faixa do visível, limitando consideravelmente as distâncias de transmissão do sinal. Além disso, elas possuem pouca tolerância a temperaturas altas, geralmente sendo usadas em ambientes com temperaturas inferiores a 100 °C.

**(b) Fibras totalmente de vidro:**

Possuem ambos, o núcleo e a casca, de vidro ou sílica. O material usado na fabricação destas fibras é ultrapuro; os mais comumente usados são o quartzo fundido e o dióxido de silício ultra-transparente. Mas impurezas são adicionadas de propósito no vidro puro, para atingir o índice de refração desejado. Por exemplo, germânio e fósforo incrementam o índice de refração. No entanto, o boro e fluoreto, diminuem o índice de refração. Outras impurezas não retiradas durante a purificação do vidro também permanecem, sendo que elas afetam as propriedades das fibras, incrementando a atenuação por espalhamento ou por absorção de luz.

**(c) Fibras com núcleo de vidro e casca de plástico:**

Sua performance, embora não tão boa como nas fibras totalmente de vidro, é aceitável.

**(d) Fibras com núcleo líquido:**

Elas apresentam alta transmitância com relação a outras fibras comuns (por exemplo, fibras ópticas de vidro), mas baixa tolerância a variação de temperatura.

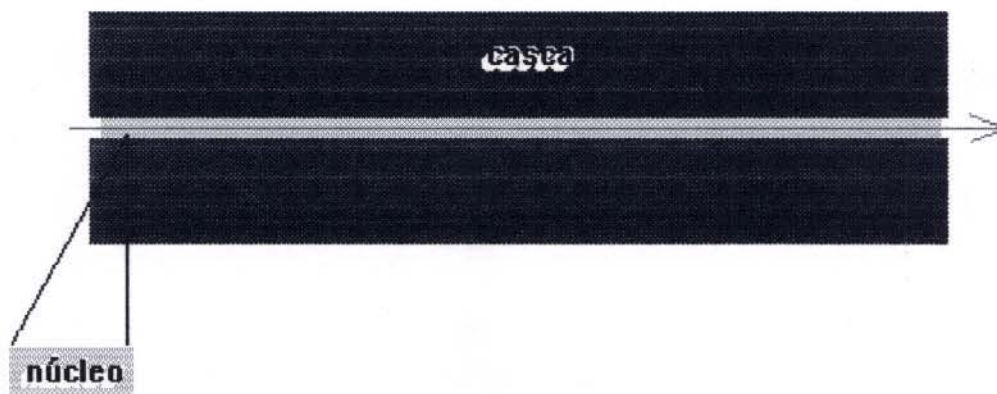


#### 1.1.4.2 Classificação das fibras ópticas, com base no modo de propagação

No que diz respeito à capacidade das fibras para propagar um ou vários modos elas podem ser:

##### (a) Monomodo:

Apresentam um diâmetro tão pequeno, (tipicamente entre 5 e  $10\text{ }\mu\text{m}$ )<sup>[10]</sup>, que somente um modo pode ser propagado na fibra óptica, (Figura 1.1.10). Sendo que nestas fibras a casca apresenta um diâmetro suficientemente grande para fornecer dureza mecânica à fibra.

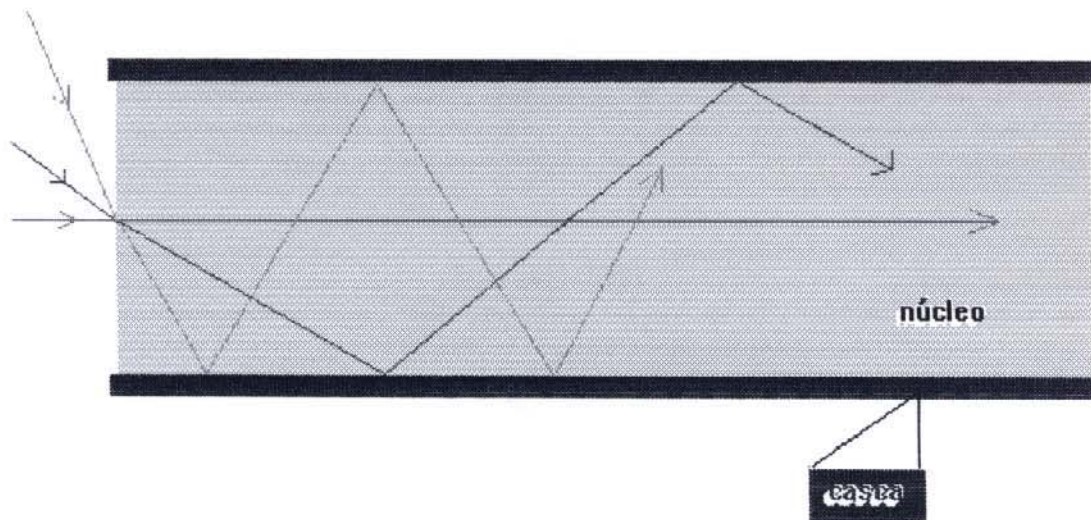


***Figura 1.1.10 : Fibra óptica monomodo.***

A característica principal desta fibra é sua grande capacidade de transmissão.

##### (b) Multimodo:

Neste caso mais de um modo é propagado na fibra óptica. Apresentam dimensões maiores e potência de transmissão menor que as fibras monomodo, (Figura 1.1.11).



***Figura 1.1.11 : Fibra óptica multimodo.***

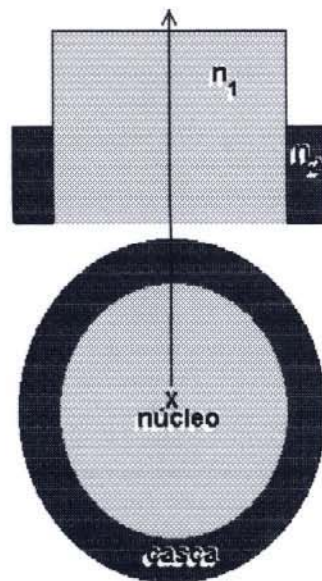
#### **1.1.4.3 Classificação das fibras ópticas, com base no perfil do índice de refração**

Segundo o perfil do índice de refração, podem existir fibras de índice degrau e fibras de índice gradual. O perfil do índice de refração está intimamente relacionado à variação dos valores dos índices de refração do núcleo e da casca.

##### **(a) Fibras de índice degrau:**

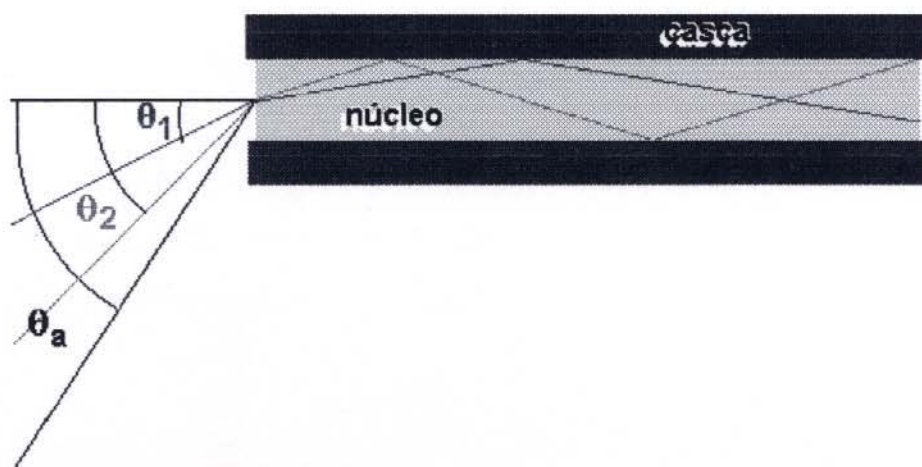
São as de mais fácil fabricação e as mais amplamente usadas em sensores, ainda que não sejam as mais eficientes com relação à perda de transmissão. Neste tipo de fibra existe uma variação abrupta entre os valores dos índices de refração do núcleo e da casca (sempre  $n_{\text{casca}} < n_{\text{núcleo}}$ ), dando origem a um perfil de índice de refração tipo degrau, tal como é ilustrado na Figura 1.1.12.





**Figura 1.1.12** : Perfil dos índices tipo degrau.

Esta variação abrupta entre os índices de refração na fibra, gera uma reflexão interna total (na interfase núcleo-casca), de toda a luz que encontra-se dentro do cone de aceitação da fibra. Assim, aqueles modos de propagação entrando na fibra com ângulos maiores, percorreram caminhos maiores, para atravessar a fibra, que aqueles modos entrando com ângulos menores, como é ilustrado na Figura 1.1.13, em termos de raios ópticos. Conseqüentemente, modos de propagação entrando na fibra ao mesmo tempo, sairã no outro extremo da fibra em tempos diferentes, originando a indesejável dispersão modal.



**Figura 1.1.13** : Esquematização da entrada de raios ópticos numa fibra óptica de índice degrau.

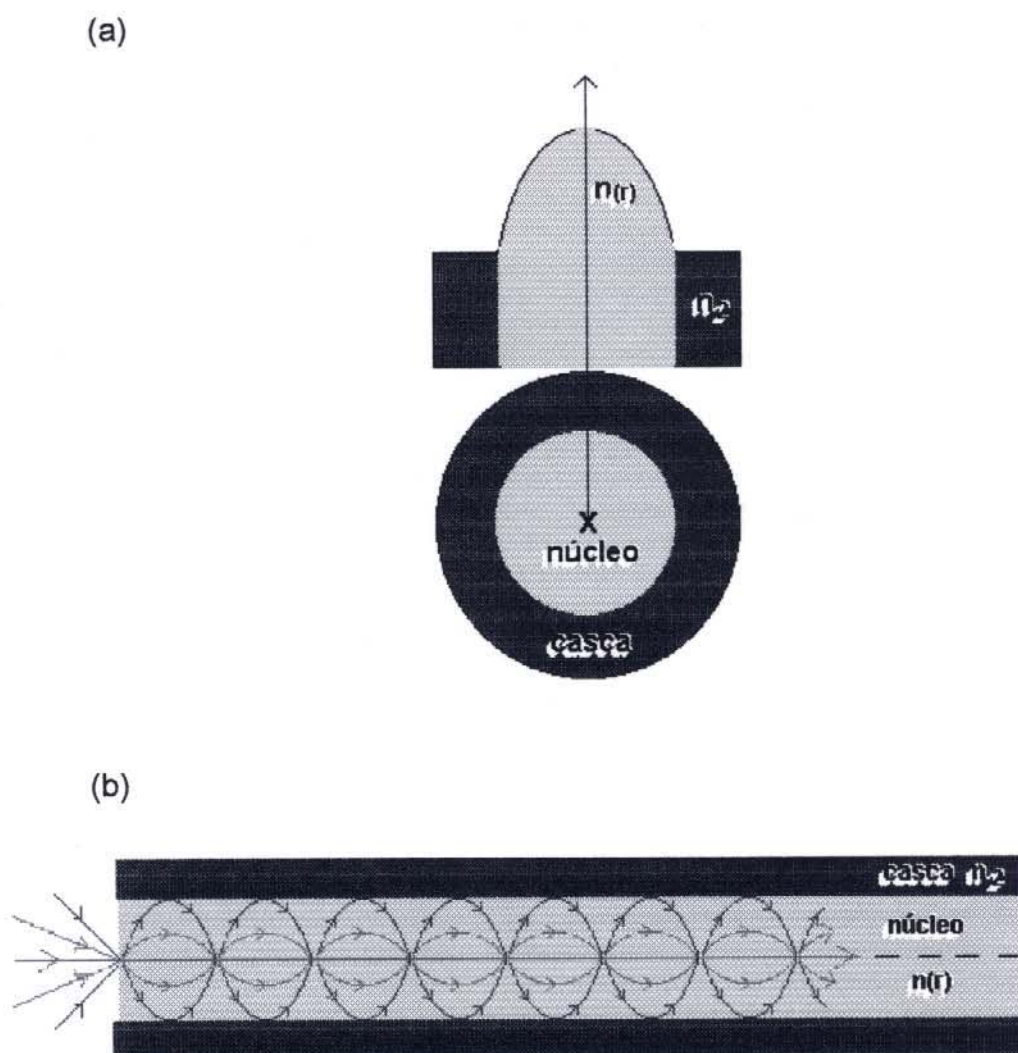
Típicas dispersões modais para uma fibra de índice degrau estão na faixa de 15 a 30 nanossegundos (ns) por quilômetro. Isto significa que, para a luz entrando numa fibra ao mesmo tempo, o raio que segue o caminho mais longo chegará ao extremo oposto, (para uma fibra de um quilômetro de comprimento), 15 a 30 ns depois, que o raio que percorre o caminho mais curto. Apesar de que 15 ou 30 bilionéssimos de segundos possam parecer insignificantes, a dispersão é um dos principais fatores que limita a qualidade da fibra óptica, no uso de telecomunicações.

**(b) Fibra índice gradual:**

Foram desenvolvidas com a finalidade de reduzir a dispersão modal apresentada nas fibras de índice degrau. Elas se caracterizam principalmente pela sua maior capacidade de transmissão com relação às fibras de índice degrau. Sua fabricação é mais complexa e está baseada no princípio físico de que a luz propaga-se com maior velocidade num meio de menor índice de refração.

Assim, um raio de luz que entrar na fibra com um ângulo maior, será obrigado a atingir os estagios de menores valores de índice de refração, para desta maneira serem acelerados. Para conseguir isto, o núcleo da fibra é composto de *numerosas camadas concêntricas* de materiais com diversos índices de refração que diminuem a partir do eixo central do núcleo, de forma *gradual*. Cada camada do núcleo refrata a luz, e não a reflete como acontece nas fibras de índice degrau.

Assim, a luz é obrigada a seguir uma trajetória encurvada, {Figura 1.1.14(a)}, conforme ilustrado pelos raios na Figura 1.1.14(b), até encontrar as condições de reflexão total.



**Figura 1.1.14 : Fibra do tipo índice gradual.**

**(a) Perfil do índice tipo gradual; (b) Seção longitudinal da fibra com perfil gradual.**

Aqueles modos que entram na fibra com um ângulo maior, viajarão a uma velocidade média maior do que os raios que entram com ângulos menores na fibra, os quais apresentarão uma velocidade média menor. Como resultado, todos os raios tenderão a atingir o extremo final da fibra a um mesmo tempo. O índice gradual reduz a dispersão modal para 1 ns por quilômetro ou ainda menos.

Então, com base no perfil do índice de refração do núcleo e no modo de propagação, pode-se obter basicamente três tipos de fibras ópticas: (i) Fibra Multimodo Índice Degrau, (ii) Fibra Multimodo Índice Gradual; (iii) Fibra Monomodo.

## 1.2. Sensores Químicos de Fibras Ópticas (SQFO)

Os SQFO são também chamados de OPTODOS (do grego *οπίχος* = *opto* e *οδος* = *caminho*)<sup>[13]</sup>, ou OPTRODOS (eletrodo óptico)<sup>[1]</sup>.

Estes sensores combinam as vantagens oferecidas pelas fibras ópticas com sistemas químicos de transdução. O sistema transdutor é o componente mais importante nestes sensores.

Nos optodos, um transdutor químico ou *fase sensora* é um dispositivo que possui um reagente imobilizado, sensível a um dado analito, e onde ocorre a geração do sinal óptico, o qual é relacionado à quantidade do analito testado. O princípio de funcionamento básico nos SQFO é simples. A luz de uma fonte apropriada é introduzida dentro da fibra óptica e guiada para a região onde interage com a fase sensora (transdutor químico). Esta interação resulta numa modificação do sinal óptico, que está relacionado à informação química desejada; o sinal volta pela mesma fibra ou outra fibra e é guiado até um sistema de detecção de luz, para ser medido.

Progressos no desenvolvimento desta área de sensores, estarão principalmente limitados à possibilidade de se obter sistemas transdutores apropriados.

Até a presente data, muitos SQFO têm sido relatados<sup>[14,15]</sup> na literatura descrevendo vários tipos de configurações. Diferentes princípios ópticos e esquemas de imobilização do reagente têm sido usados, apresentando aplicações potenciais em muitas áreas.

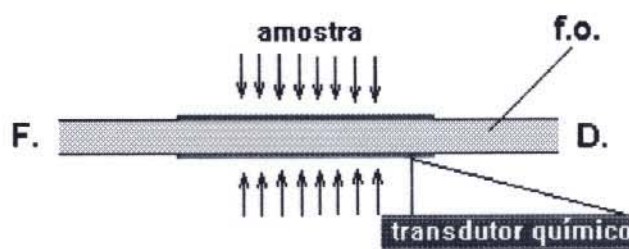
### 1.2.1 Classificação dos SQFO

Os SQFO podem ser divididos em duas principais categorias<sup>[8,16-19]</sup>: intrínsecos e extrínsecos.

### 1.2.1.1 SQFO Intrínsecos:

Estes sensores baseiam-se no fato de que as espécies químicas podem afetar as propriedades de transmissão da luz nas fibras ópticas. O sistema transdutor é implantado no corpo da fibra. Na área de amostragem a fibra funciona como o elemento ativo do sensor, onde o analito a ser medido afeta as características da fibra de alguma forma, e a luz transmitida pela fibra mudará em função da concentração do analito testado.

Um pré-requisito necessário para a construção desta classe de sensores é que a fibra esteja em contato direto com a amostra, tal como é ilustrado na Figura 1.2.1<sup>[18]</sup>.



**Figura 1.2.1 :** Esquema do funcionamento de um Sensor químico de fibra óptica intrínseco. Aqui a casca foi tirada e substituída por um sistema de transdução química. F: fonte; D: detector; f.o.: fibra óptica

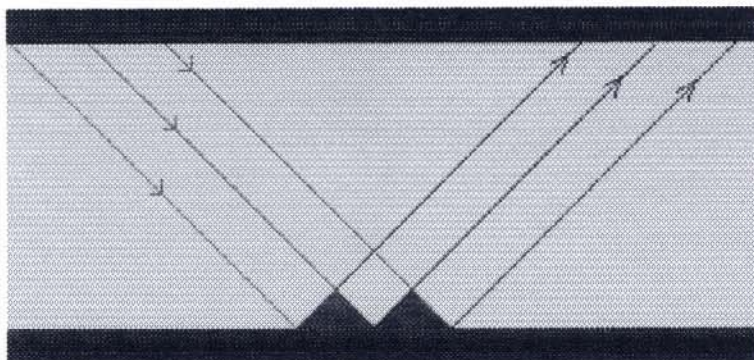
Os sensores intrínsecos baseados no fenômeno da onda evanescente, têm recebido muita atenção nos últimos anos, por causa de algumas vantagens inerentes à forma de sua atuação. Tempos de resposta muito curtos e longa vida útil caracterizam estes sensores<sup>[4]</sup>, e são consequência da imobilização da fase reagente dentro da própria estrutura da fibra óptica.

A seguir alguns princípios básicos do funcionamento dos SQFO intrínsecos baseados no fenômeno da onda evanescente serão apresentados.



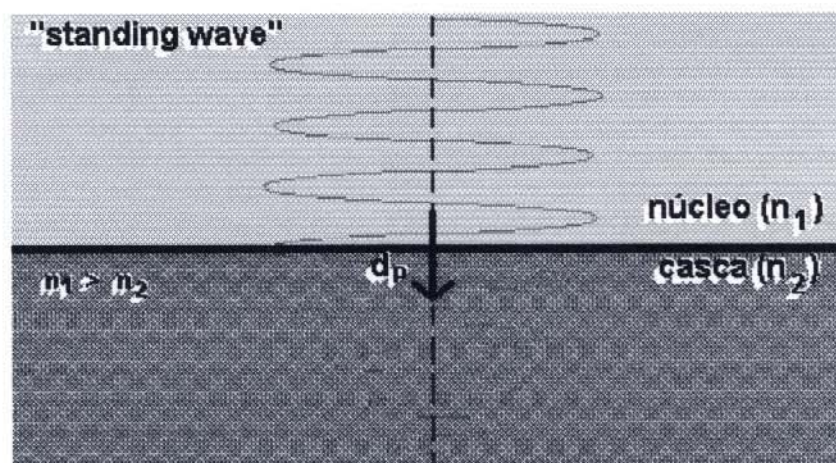
Campo elétrico evanescente : conceitos básicos.

Quando a luz é propagada através da fibra óptica, em cada reflexão interna total, a interferência entre o modo incidente e o raio totalmente refletido *cria* uma onda constante, estacionária, perpendicular à superfície de reflexão, tal como é mostrado na Figura 1.2.2.



**Figura 1.2.2. : Indicação do fenômeno que origina a “Onda Evanescente”.**

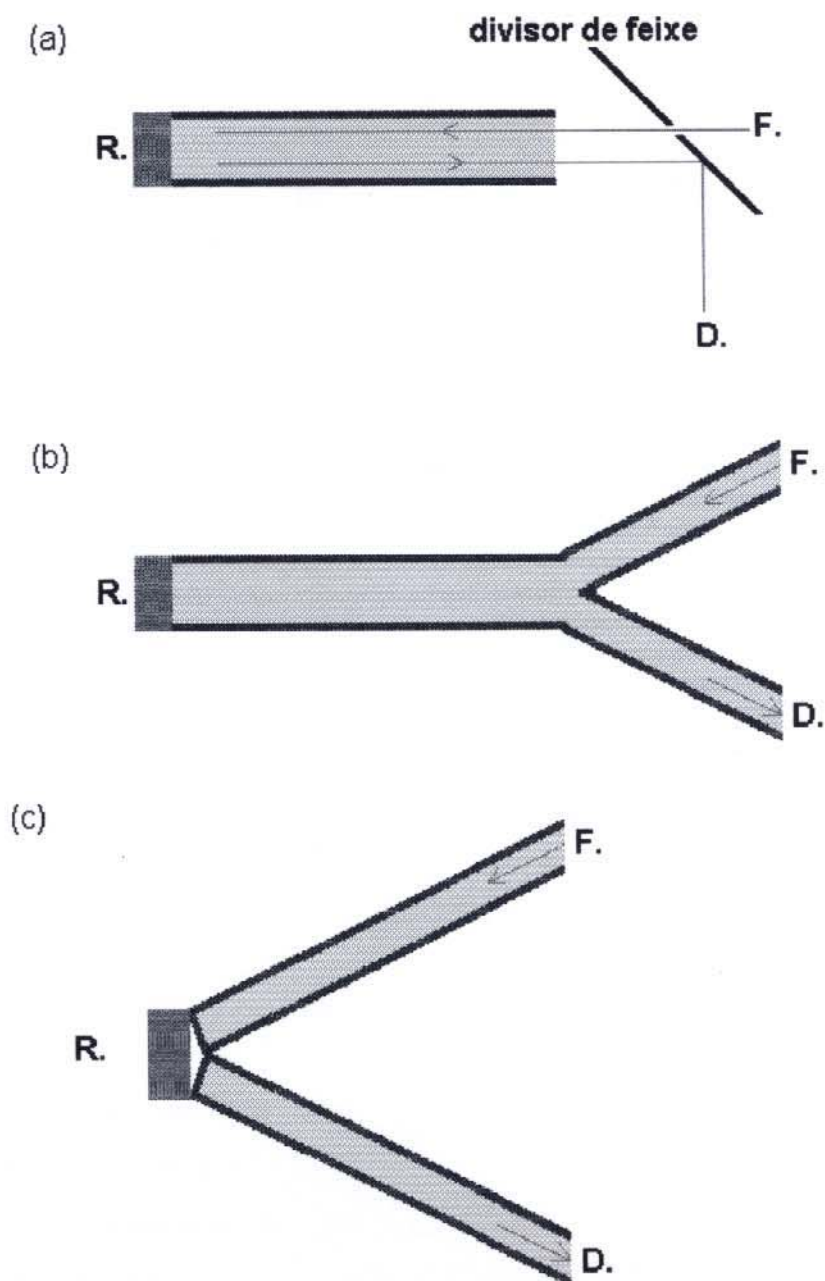
Esta onda harmônica (Figura 1.2.3), penetra uma pequena distância dentro do meio circundante e é chamada de *onda evanescente*.



**Figura 1.2.3 : Representação da onda harmônica evanescente quando penetra no meio circundante.**

**1.2.1.2 SQFO Extrínsecos:**

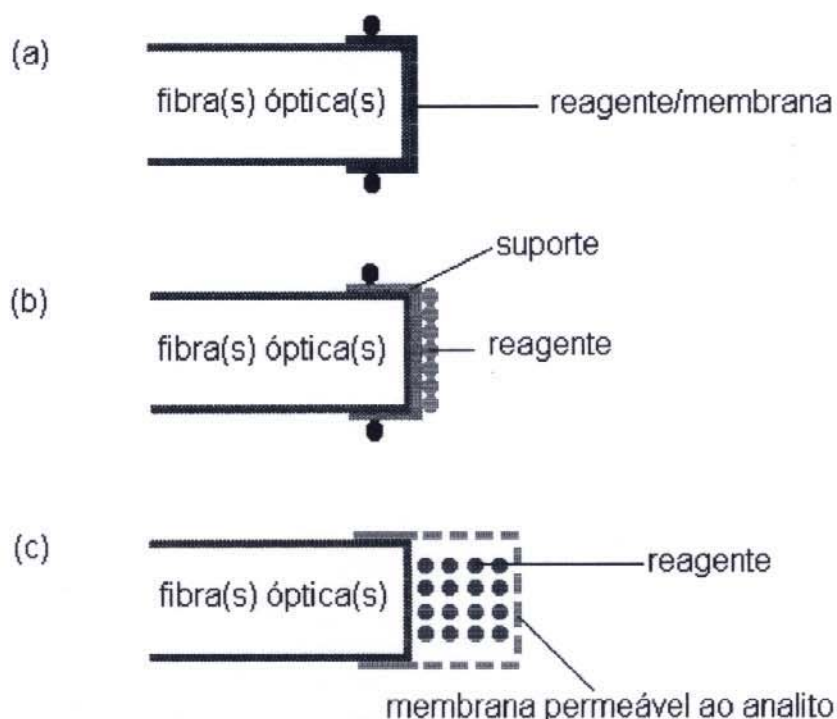
Neste tipo de sensores um sistema transdutor (R) é colocado numa extremidade de um arranjo de fibras ópticas (Figura 1.2.4).



**Figura 1.2.4:** Sensores químicos de fibra óptica, extrínsecos. (a) Arranjo de fibra óptica única. (b) Arranjo de feixe bifurcado de fibras ópticas. (c) Arranjo com dois cabos de fibra óptica. F.: fonte; D.: detector.

A Figura 1.2.4(a) mostra um arranjo de fibra óptica única. A luz é fornecida e recolhida por uma fibra só, sendo que a separação da luz (vinda da fonte ou detetor) é efetuada com a ajuda de um divisor de feixe. A Figura 1.2.4(b) esquematiza o arranjo de feixe bifurcado de fibras ópticas; aqui, a luz incidente e a luz modificada viajam ao longo de feixes de fibras diferentes. Neste arranjo as fibras ligadas à fonte e as fibras ligadas ao detetor estão distribuídas aleatoriamente no extremo comum do arranjo. Na Figura 1.2.4(c) ilustra-se o arranjo com dois cabos de fibra óptica. A luz incidente e a luz de retorno viajam ao longo de fibras diferentes. Este tipo de arranjo é dependente principalmente da distância entre a fase sensora e às fibras, e do ângulo formado entre os dois cabos de fibra óptica.

Nos SQFO extrínsecos, o contato físico direto entre o reagente sensível ao analito e as fibras ópticas nem sempre é necessário (Figura 1.2.5).



**Figura 1.2.5.** : Representação esquemática da imobilização do reagente sensível ao analito, num SQFO do tipo extrínseco.



A Figura 1.2.5(a) esquematiza o reagente imobilizado diretamente numa matriz formando uma membrana, a qual é fixada mecanicamente na extremidade do arranjo de fibras ópticas.

A Figura 1.2.5(b) ilustra como o reagente, em forma de pó ou grânulos, pode ser imobilizado “sobre” algum suporte. Deve formar um filme com suficientes características mecânicas para poder ser fixado no arranjo de fibras ópticas. Este tipo de imobilização permite transferência de massa mais eficiente.

Na Figura 1.2.5(c), o indicador pode ser confinado no extremo do arranjo de fibras com ajuda de uma membrana permeável ao analito. As características de permeabilidade da membrana ajudam a excluir algumas substâncias interferentes.

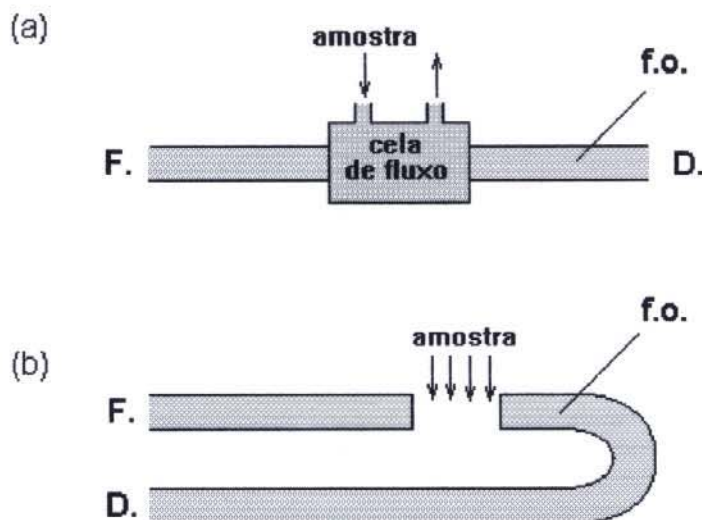
Nos sensores extrínsecos as fibras ópticas funcionam só como um elemento passivo no sensor, levando a luz para a fase sensora e trazendo-a até o detector. Considerando que a fibra óptica serve apenas como guia de luz, nestes sensores, os principais parâmetros a serem considerados são a eficiência do transporte e o cone de aceitação da luz.

Os SQFO extrínsecos são mais comuns<sup>[8]</sup>, pois apresentam maior facilidade de construção e grande potencial de aplicação. O uso deste tipo de SQFO é encontrado principalmente quando mudanças freqüentes na fase sensora acontecem (monitoramento “on-line” ou “in-vivo”) e quando a medição tem que ser feita em meio não adequado para o restante do sistema óptico (monitoramento remoto).

SQFO extrínsecos são aplicáveis quando o sistema analisado reflete ou emite luz. No primeiro caso trata-se de sensores baseados em mudanças de cor, e o parâmetro de medição é a luz refletida de volta para o detector. No segundo caso, trata-se dos sistemas luminescentes. Como a maioria dos analitos químicos pode ser determinada por algum destes métodos de análise, o sucesso dos SQFO extrínsecos dependerá só da habilidade do químico para encontrar o sistema transdutor adequado.

Alguns autores<sup>[19]</sup> também consideram como SQFO o sistema analítico baseado em fibras ópticas, mas que não inclui um reagente imobilizado.

Outros autores<sup>[3]</sup>, porém, preferem chamar esse arranjo de espectroscopia remota. A Figura 1.2.6 ilustra algumas configurações desta classe de arranjos.



**Figura 1.2.6.** : Arranjos de fibras ópticas que não incluem reagente imobilizado (a) A luz entra em contato com o analito numa cela de fluxo; (b) ou numa brecha interposta ao longo da fibra.

## 1.2.2 Princípios ópticos usados nos SQFO<sup>[4,18,19,20,21]</sup>

O sensoramento óptico de espécies químicas baseia-se na interação destas espécies com a luz. Nos SQFO, as técnicas ópticas mais comumente empregadas são: a absorção, a emissão e a reflexão ou espalhamento da luz.

### 1.2.2.1 SQFO Baseados em Absorvância<sup>[22,23]</sup>.

Sensores baseados em absorvância, possuem uma fase sensora tal que, quando imersa na solução contendo o analito, muda seu espectro de absorvância. Esta mudança, então, pode ser determinada quantitativamente e usada como uma informação química.

O princípio óptico usado nos sensores de absorvância é conhecido amplamente, pois o comportamento dos indicadores imobilizados na fase sensora é similar ao que acontece em solução. Assim, quando um raio de luz atravessa a fase sensora, ocorre absorção de energia. Esta absorção promove

uma diminuição da intensidade da radiação incidente que passa através da fase sensora. O decréscimo na intensidade da luz é determinado pela concentração,  $C$ , das espécies absorventes na trajetória,  $l$ , do raio de luz, segundo a equação de Lambert-Beer<sup>[24]</sup>:

$$A = \log I_0 / I = \epsilon l C \quad (1.2.1)$$

Onde:  $A$  é a absorvância;  $\epsilon$  é a absortividade molar ;  $I_0$  e  $I$  são as intensidades da luz incidente e emergente, respectivamente.

### 1.2.2.2 SQFO Baseados em Fluorescência<sup>[25-29]</sup>:

A fluorescência é particularmente adequada para sensoramento óptico, devido à sua grande seletividade e sensibilidade, sendo que concentrações muito baixas podem ser detectadas.

Para a obtenção do sinal analítico, um indicador fluorescente sensível ao analito de interesse é imobilizado na ponta do sensor. Então, um raio de luz de comprimento de onda característico para cada espécie fluorescente,  $\lambda_{ex}$ , é absorvido pelas moléculas do indicador, originando uma promoção de seus níveis de energia iniciais (fundamentais) para estagios de maior energia (excitados). Depois, estas espécies excitadas liberam energia de comprimento de onda também característico,  $\lambda_{em}$ . A intensidade da luz detectada está relacionada à quantidade fluorescente do indicador, e que por sua vez está relacionada à concentração do analito na solução testada. A concentração da espécie fluorescente pode ser determinada pela lei de Parker<sup>[21]</sup>, (equação 1.2.2):

$$I(\lambda_{em}) = K(\lambda) \cdot I(\lambda_{ex}) \cdot \phi(\lambda_{ex}) \cdot \epsilon(\lambda_{ex}) \cdot l \cdot C \quad (1.2.2)$$

Onde:  $I(\lambda_{em})$  e  $I(\lambda_{ex})$ ; são as intensidades das radiações emitida e de excitação, respectivamente;  $\phi(\lambda_{ex})$  é a eficiência quântica no comprimento de onda de excitação;  $K(\lambda)$  representa as variações da instrumentação que influenciam as intensidades emitidas;  $\epsilon(\lambda_{ex})$  é o coeficiente de absorção molar no comprimento de onda de excitação;  $l$  é o comprimento de onda do caminho da luz.

Quando as condições instrumentais são mantidas constantes, a equação (1.2.2), pode ser simplificada como:

$$I(\lambda_{em}) = KC \quad (1.2.3)$$

Onde:  $K = K(\lambda) I(\lambda_{ex}) \phi(\lambda_{ex}) \epsilon(\lambda_{ex}) l$

### 1.2.2.3 SQFO Baseados em Reflectância<sup>[30-33]</sup>.

Nesta classe de sensores o fenômeno que acontece na fase sensora é a reflexão da luz incidente, que se pode apresentar através de dois processos diferentes, descritos a seguir:

#### (a) Reflexão especular :

Que ocorre na interface de um meio onde não há transmissão, tal como acontece num espelho. Este tipo de reflexão para SQFO é, em geral, considerado interferência, e pode ser eliminado ou minimizado através de uma escolha adequada dos componentes da fase sensora e/ou do arranjo óptico usado.

#### (b) Reflectância difusa :

Ela ocorre quando a radiação penetra na fase sensora e subsequenteiramente reaparece na superfície dela, como resultado de uma absorção parcial e do espalhamento múltiplo dentro da fase sensora. Este fenômeno é aproveitado nos SQFO para o monitoramento de algum analito, sendo que a reflectância difusa dependerá da composição da fase sensora.

Alguns modelos para a reflectância difusa têm sido propostos<sup>[34]</sup>. O modelo mais usado para interpretar quantitativamente os dados de reflectância difusa é o de Kubelka-Munk<sup>[35]</sup>. A função de Kubelka-Munk,  $F_{(R)}$ , é definida como:

$$F_{(R)} = \frac{(1 - R)^2}{2R} = KC \quad (1.2.4)$$

Onde:  $R$  é a reflectância difusa;  $C$ , é a concentração e  $K$  é uma constante que envolve os coeficientes da absortividade e do espalhamento. Assim, a intensidade da reflectância difusa detectada pela instrumentação pode ser relacionada à concentração do analito na solução testada.

Para calcular  $F_{(R)}$  é necessário obter-se valores absolutos de reflectância difusa. Para a obtenção destes valores é preciso comparar os resultados das medidas experimentais (em geral expressos em volts) com os padrões de reflectância difusa, como, por exemplo sulfato de bário<sup>[36]</sup>. Nas condições em que os optodos são usados, esta comparação não é fácil e pode não ser viável. Por esta razão, a curva analítica para SQFO que funcionam com base em medidas de reflectância em geral é expressa em termos de reflectância normalizada (definida na equação 3.2.1) ou por outras maneiras<sup>[37]</sup>.

### 1.2.3 Sistema com transdutor químico

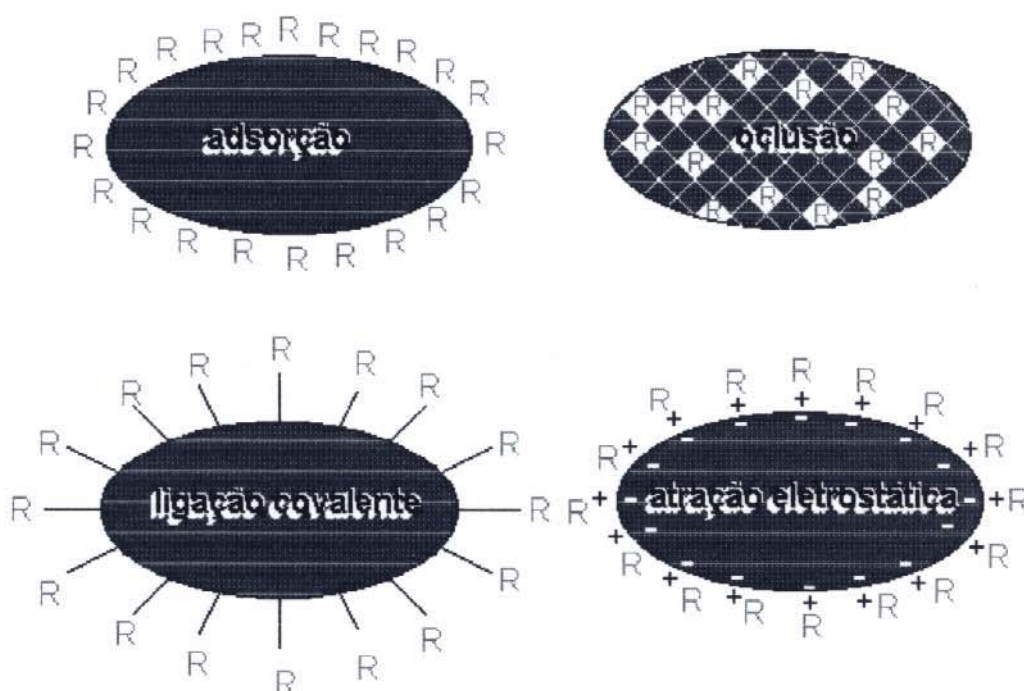
O sistema transdutor é o constituinte mais importante nos SQFO, porque é onde o reagente sensível ao analito é imobilizado, para produzir o sinal óptico. Por esta razão, uma descrição dos métodos de imobilização do indicador e dos tipos de reações químicas usadas para a obtenção do sinal analítico é apresentada.

#### 1.2.3.1 Imobilização do Reagente

Comumente, reagentes sensíveis a um dado analito, (indicadores), têm sido imobilizados em vários tipos de matrizes, com a finalidade de fixá-los nos arranjos de fibras ópticas usados no desenvolvimento de optodos.



No entanto, o principal problema é encontrar uma matriz adequada, que previna o desprendimento do indicador e não impeça a reação com o analito. Indicadores imobilizados em suportes sólidos têm sido usados, utilizando diversos materiais poliméricos hidrofóbicos<sup>[14,38-43]</sup>, vidro poroso<sup>[44,45]</sup> e vários tipos de celulose<sup>[15,46-51]</sup>. Vários caminhos para a imobilização do indicador, (Figura 1.2.7), os quais são descritos a seguir.



**Figura 1.2.7 :** Representação esquemática dos diferentes métodos de imobilização do reagente, R , num suporte sólido.

#### **(a) Ligação covalente :**

A imobilização covalente de um indicador numa matriz adequada é considerada a mais eficiente, pois garante quase total ausência da perda do indicador da matriz. A literatura relata o uso de vários materiais poliméricos, adequados como suportes para imobilizar o indicador covalentemente. Os suportes poliméricos mais comumente usados são os derivados da



celulose<sup>[13,15,51,52-54]</sup>, sendo que, as membranas assim obtidas oferecem optodos com tempos de resposta rápidos, grande estabilidade e longos tempos de vida útil.

### **(b) Atração eletrostática**

Neste tipo de imobilização o indicador sensível ao analito, é preso na superfície de um suporte sólido. A imobilização envolve a formação de pares iônicos entre o indicador carregado e os centros ativos do suporte sólido, que possui propriedades de trocadores iônicos.<sup>[55-58]</sup> Este é um método físico de imobilização e é de procedimento simples e economico.

### **(c) Adsorção**

Até atualmente tem sido uma técnica de imobilização bastante usada<sup>[31,35,38,41,47,56,59-66]</sup>, devido à facilidade de preparação da fase sensora. Aqui, as forças que mantêm unidas as moléculas do indicador à matriz são mais fracas que em uma imobilização eletrostática ou covalente. Em consequência, existe uma maior possibilidade de perda do indicador na solução, o que limita grandemente o tempo de vida útil do sensor.

### **(d) Oclusão**

Neste método de imobilização, o reagente é “preso” dentro de um espaço intersticial na estrutura de um gel polimérico tais como poliacrilamida ou gelatina.

## **1.2.3.2 A Reação Analítica**

A resposta dos SQFO depende da maneira como o analito interaje com o indicador, no transdutor químico. Isto pode acontecer através de duas classes de reações químicas; uma reação “estequiométrica” e outra “de indicador”. A Tabela 1.2.1 resume as propriedades mais relevantes destas duas classes de reações<sup>[2]</sup>.

**Tabela 1.2.1 : Reações analíticas para sensores ópticos.**

| <b>“Estequiométrica”</b>                                                 | <b>“De Indicador”</b>                                         |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| $A + R \rightarrow AR$                                                   | $A + R \leftrightarrow AR$                                    |
| Completa                                                                 | Reversível                                                    |
| Independente da $K_{\text{equilíbrio}}$                                  | Dependente da $K_{\text{equilíbrio}}$                         |
| Mede quantidade                                                          | Mede concentração                                             |
| No optodo:<br>- Descartáveis<br>- Dependentes da transferência de massa. | No optodo :<br>- Reversíveis,<br>- dependentes do equilíbrio. |

**(a) Reação “estequiométrica” :**

Reações “estequiométricas”, são aquelas onde o analito reage de *forma completa* com o indicador, para produzir um produto opticamente detectável.

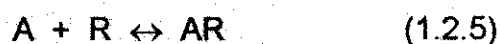
Este tipo de reação fornece medidas de alta sensibilidade. Contudo, é importante reconhecer que este tipo de reação envolve desvantagens, próprias de suas características. Assim, como a reação é completa, todo o analito que entre em contato com a fase sensora, formará o produto (AR) e sua quantidade aumentará continuamente com o tempo, até que o reagente seja totalmente esgotado.

O sinal medido é relacionado à quantidade total do analito que está em contato com o indicador. Isto limita o tempo de vida do sensor e dificulta a calibração; esta situação é particularmente desvantajosa quando o parâmetro óptico medido não varia numa forma linear, ou ao menos, previsível, com a quantidade de produto formado. Um caminho para superar este problema é a preparação de fases sensoras suficientemente reproduzíveis, tal que a resposta de sensor para sensor seja a mesma. Outra maneira de superar essas dificuldades é “regenerar” o sensor<sup>[37]</sup>.

Estes sensores são independentes da constante de equilíbrio, medem quantidade total do analito e são dependentes da transferência de massa do analito dentro da fase sensora. Vários SQFO usando transdutor químico baseado na reação “estequiométrica” são descritos na literatura<sup>[37,67-69]</sup>.

**(b) Reações “de Indicador” :**

Quando um reagente, R, reage com o analito, A, para formar o produto, AR, conforme a reação 1.2.5:



O sensor pode ser baseado nas propriedades ópticas de R ou AR.

A transdução química, está normalmente baseada no equilíbrio estabelecido. Durante a reação química, podem acontecer dois possíveis mecanismos. Primeiro, à medida que R seja consumido, haverá, uma diminuição na intensidade da sua propriedade óptica. O segundo mecanismo provável é que durante a formação do produto AR haja a aparição de alguma propriedade óptica.

Uma vez que o estágio de equilíbrio é atingido, a mudança na propriedade óptica de R ou AR, pode ser relacionada com a concentração, de R ou AR que por sua vez é relacionada à concentração do analito.

O reagente empregado é usualmente seletivo, produzindo um sinal óptico para a determinação de um dado analito<sup>[19]</sup>.

A resposta dos SQFO, cuja transdução química baseia-se neste tipo de reação depende da quantidade do indicador, e da constante de equilíbrio para a reação entre o analito e o reagente indicador, sendo que a faixa de concentração do analito detectada, depende do valor desta constante de equilíbrio,  $K_R$ <sup>[19]</sup>:

$$K_R = \frac{[AR]}{[A][R]} \quad (1.2.6)$$

Onde [ ], indica a concentração das espécies.

SQFO usando a reação “de indicador” são frequentemente relatados na literatura [14,55,70,71]. Eles oferecem vantagens por permitir monitoramento contínuo e respostas reversíveis, sem perturbar a amostra, pois a concentração do analito não é significativamente afetada, como acontece nos sensores baseados em reações “estequiométricas”. A resposta destes sensores não depende da transferência de massa, embora o tempo requerido para atingir o equilíbrio (tempo de resposta) é dependente sim, deste fenômeno.

### 1.2.4 Vantagens e desvantagens dos SQFO

As vantagens e as desvantagens dos SQFO, do ponto de vista geral, são apresentadas a seguir:

#### 1.2.4.1 Vantagens

- Permitem uma possibilidade real de análise remota, sendo que a instrumentação pode estar colocada numa distância razoável (centenas de metros) do lugar de amostragem.<sup>[59,72]</sup>

- Não requerem dispositivo de referência. A referência óptica é possível, pelo uso do “método da proporção”, permitindo um grande grau de estabilidade nestes sensores<sup>[73]</sup>. Neste método, parte da luz conduzida não é afetada pela propriedade óptica medida, e assim pode ser usada para corrigir as variações ópticas que não são geradas pelo analito testado. Assim, nenhum dispositivo “adicional” de referência é necessário.

- A propriedade descrita no item anterior contribui para outra importante característica destes sensores, que é a possibilidade de miniaturização. Isto é viável porque existem fibras ópticas com diâmetros da ordem de  $\mu\text{m}$ , e não necessitam de nenhum dispositivo de referência.

- Devido ao fato de não serem elétricos, eles estão livres das interferências eletromagnéticas, usualmente apresentadas por sensores com transdutores eletroquímicos.

- O baixo custo dos materiais usados na construção dos optodos permite o desenvolvimento de transdutores “descartáveis”. O baixo custo também facilita o conserto e substituição dos sensores.

- Mais de uma espécie química pode ser determinada com um único optodo, empregando mais de um comprimento de onda de detecção<sup>[74,75]</sup>.

- Optodos podem ser desenvolvidos para determinar analitos, para os quais outros tipos de sensores não são adequados (por exemplo, a acidez de alguns solventes orgânicos).

- Uma mesma instrumentação pode ser usada para vários optodos.

- Uma vantagem muito relevante destes sensores é a possibilidade de monitoramento contínuo (“*in-vivo*” ou “*on-line*”). Esta possibilidade está sendo aproveitada no desenvolvimento de sensores para monitoramento de alguns analitos em fluidos corporais<sup>[70]</sup> e em meio ambientes industriais hostís e perigosos<sup>[76]</sup>. Uma vantagem oferecida para o monitoramento “*in-vivo*” é o completo isolamento elétrico do paciente, pois nenhuma conexão elétrica é feita no corpo do paciente<sup>[70]</sup>.

#### 1.2.4.2 Desvantagens:

Os SQFO, estão sujeitos também a algumas limitações :

- A desvantagem mais óbvia é a interferência da luz do ambiente. Assim, os optodos devem ser usados em meio ambiente escuro, ou o sinal óptico deve ser modulado, para que possa ser diferenciado do “background” ambiental.

- Se as condições experimentais requerem um optodo pequeno, então, conseqüentemente, uma pequena fase sensora deve ser usada, produzindo baixa razão sinal/ruído. Os sinais detectados podem ser melhorados pelo uso de radiação incidente mais intensa, mas isto pode causar fotodegradação do reagente indicador e subsequentemente diminuição da intensidade do sinal de resposta.

- Como o analito e a fase sensora encontram-se em fases diferentes (*solução-indicador*) a transferência de massa faz-se necessária, antes que uma

resposta constante seja atingida, o que por sua vez limita o tempo de resposta dos optodos.

- A tecnologia dos componentes opto-eletrônicos para uso nos optodos, tem recebido importância só nos últimos anos<sup>[7,8,77]</sup> e, em consequência, ainda está em desenvolvimento, dificultando avanços mais rápidos nos SFO em geral.

- Para aplicações *in-vivo*, existe a possibilidade da fase sensora se desprender do optodo, pelo que deverá ser necessariamente não tóxica.

- Para optodos que medem pH, as limitações mais preocupantes são: a grande dependência do sinal com a força iônica e faixa de resposta muito estreita.

### 1.2.5 Áreas de aplicação

Os SQFO apresentam grande potencial para serem usados em várias áreas, incluindo :

#### 1.2.5.1 Análise Biomédica:

Sensores de fibra óptica para espécies químicas têm obtido gradualmente considerável interesse no campo biomédico. Por causa do aspecto de segurança inerente e de suas dimensões extremamente miniaturizáveis estes sensores se tornam altamente convenientes para esta área de aplicação.

Um grande número de SQFO, para determinação de analitos de interesse clínico tem sido desenvolvidos<sup>[78]</sup> e alguns exemplos são mostrados na Tabela 1.2.2.

Os SQFO são capazes de monitorar contínua ou semicontinuamente estes analitos, fornecendo informação em tempo real, resultando no melhoramento dos diagnósticos clínicos e intervenções cirúrgicas.



**Tabela 1.2.2 : Analitos de interesse clínico indicando os índices normais de concentração no sangue<sup>[78]</sup>.**

| GASES DO SANGUE<br>E PARÂMETROS<br>RELACIONADOS |                              | ELECTRÓLITOS<br>(mMol/L) |                                | METABÓLITOS<br>(mg/ 100 mL) |                                |
|-------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| pO <sub>2</sub>                                 | 80-104 torr <sup>[70]</sup>  | Na <sup>+</sup>          | 135 - 155 <sup>[37,80]</sup>   | Glicose                     | 70 - 110 <sup>[84,85]</sup>    |
| pCO <sub>2</sub>                                | 33 - 45 torr <sup>[70]</sup> | K <sup>+</sup>           | 3,6 - 5,5 <sup>[80,81]</sup>   | Ureia                       | 8 - 26 <sup>[28,86,87]</sup>   |
| pH                                              | 7,31 - 7,45 <sup>[70]</sup>  | Ca <sup>2+</sup>         | 1,14 - 1,31 <sup>[80,82]</sup> | Lactato                     | 3 - 7 <sup>[88]</sup>          |
| O <sub>2</sub> sat.                             | 95%-100% <sup>[79]</sup>     | Cl <sup>-</sup>          | 98 - 109 <sup>[80,83]</sup>    | Glutamato                   | 1-10 µmol/L <sup>[89,90]</sup> |

Protótipos de SQFO para serem utilizados “*in-vivo*” foram testados já em animais<sup>[70]</sup> e em pessoas<sup>[45]</sup> com grandes possibilidades de poderem ser usados em pacientes com cuidados intensivos. Embora o desenvolvimento desta área ainda esteja numa etapa inicial, pode-se esperar muito dela, pois os resultados obtidos até a presente data são muito promissores.

### 1.2.5.2 Análise Industrial:

Os SQFO têm grande potencial em aplicações industriais “*on-line*”. Investigações em ambientes nucleares<sup>[91]</sup>, assim como medidas de cobre “*in-situ*” feitas em banhos galvanoplásticos<sup>[92]</sup>, são típicos exemplos no desenvolvimento industrial de controle “*on-line*” com estes sensores.

A capacidade destes sensores para executar medidas remotas<sup>[32]</sup> e se expor a condições hostis e corrosivas são vantajosas nesta área de aplicação. SQFO para vários processos de controle industrial têm sido desenvolvidos, incluindo aplicações na indústria de alimentos<sup>[93]</sup>, na indústria farmacêutica<sup>[26]</sup>, em processos de fermentação<sup>[94,95]</sup> e protótipos de dosímetros<sup>[96]</sup> para o uso em usinas nucleares.

Embora seja verdade que muitos progressos tenham ainda que ser feitos, a possibilidade de construção de redes de sensores totalmente ópticas conectadas a uma única instrumentação<sup>[97]</sup> de alta qualidade, surge como uma vantagem definitiva para a introdução dos SQFO na indústria química.

### 1.2.5.3 Análise Ambiental

A aplicabilidade dos sensores de fibras ópticas para monitoramento em tempo real e “*in-situ*”, surge de sua capacidade telemétrica, e de sua habilidade para ter acesso a lugares difíceis de se atingir.

Uma das características dos SQFO que tem provocado considerável interesse para sua aplicação na área ambiental, é a habilidade que possuem estes sensores para realizar medidas do pH de amostras com baixa força iônica, tais como águas naturais de lagos<sup>[98]</sup>, rios<sup>[99]</sup> e águas de chuva<sup>[100]</sup>. Assim, vários autores<sup>[100,101]</sup>, têm proposto e recomendado satisfatoriamente o uso de SQFO para determinação do pH, nesses tipos de amostras, sendo que sistemas futuros poderão incluir aparelhos portáteis para o uso em campo, fornecendo um analisador de pH comercialmente disponível para o controle de água no ambiente.

Outros SQFO, para determinação de poluentes em águas de rios, mar, mananciais<sup>[102-104]</sup> e ar<sup>[105-108]</sup> também têm sido propostos.

### 1.2.5.4 Aplicação em Química Analítica

Com o desenvolvimento dos SQFO surgiu a possibilidade de determinação de muitas espécies químicas, que até então era feita por outras técnicas analíticas. A finalidade é obter uma metodologia rápida, versátil e confiável, para a determinação destes analitos. Assim, a literatura relata um grande número de artigos para determinação de quase todos os cátions mais comuns<sup>[25,37,74,75,109-118]</sup>, alguns ânions<sup>[42,119-122]</sup>, pH, e outros analitos não iônicos<sup>[123-125]</sup>.

A introdução dos SQFO no campo analítico gerou muita discussão sobre as considerações teóricas que deveriam ser feitas para se obter o valor “verdadeiro” da quantidade do analito testado<sup>[126-128]</sup>, em comparação com a teoria dos métodos clássicos já estabelecidos.

A tendência atual é o aumento do desenvolvimento dos SQFO, para todas as espécies de interesse analítico. Isto depende principalmente da habilidade do químico para o desenvolvimento de transdutores que ofereçam algum sinal opticamente mensurável na presença do analito desejado.

### 1.3. Optodos para medidas de pH

O eletrodo de vidro para medidas do pH é o sensor mais amplamente usado devido à sua confiabilidade, boa precisão, medidas não destrutivas, rápidas e reversíveis. A ampliação de seu uso para outras áreas, entre elas as biomédicas, ambientais ou industriais, tem sido limitada devido a fatores como tamanho, rigidez ou falta de flexibilidade, dependência de um dispositivo de referência, conexões elétricas, entre outros<sup>[129,130]</sup>.

Visto que estas desvantagens poderiam ser superadas com o uso de fibras ópticas (no monitoramento do pH), um grande número de *optodos para pH*, tem sido desenvolvidos com a finalidade de torná-los bastante precisos, para serem utilizados na prática. Assim, o desenvolvimento dos optodos para pH, que foi iniciado na década passada<sup>[31,38,47,53,55,63,101,131-133]</sup>, tem se convertido desde então numa área de pesquisa muito ativa.

Os optodos para medidas de pH estão baseados nas mudanças de absorvância<sup>[13,45,47,48,54,101,133]</sup>, reflectância<sup>[31,38,49,52,57,63,66,85,100,134-136]</sup> ou fluorescência<sup>[15,44,53,131,132,137,138]</sup> de um indicador sensível ao pH e que reage reversivelmente com os prótons da amostra. Usou-se inicialmente os bem conhecidos indicadores colorimétricos utilizados nas titulações volumétricas clássicas<sup>[38,47,63,133]</sup>, mas estes apresentavam a desvantagem inerente de fornecer mudanças ópticas só numa faixa não maior do que 3 unidades de pH, ( $pK_a \pm 1$ ). Este fato não é muito relevante quando se trata de soluções fisiológicas, como o sangue, onde são registradas mudanças numa faixa de pH muito estreita. Porém torna-se um fator limitante no monitoramento de soluções onde grandes variações de pH acontecem, como nas usinas industriais e no meio ambiente.

Tentativas têm sido realizadas para ampliar a faixa de resposta dos optodos de pH, mas os procedimentos de imobilização do reagente sensível são tediosos<sup>[15,44,45,136,137]</sup>. Assim, por exemplo, um optodo para pH foi construído por Wolfbeis e colaboradores<sup>[132]</sup>, onde a fase sensora foi “sintetizada” a partir de dois indicadores ácido-base quimicamente compatíveis e com valores de  $pK_a$  diferenciados em duas unidades, para atingir uma faixa de trabalho de 7 unidades, no melhor dos casos.

No entanto, com o desenvolvimento de novos polímeros condutores com as características de indicador ácido-base, que teoricamente apresentam muitos valores de  $pK_a$ , surgiu a possibilidade do uso destes polímeros no desenvolvimento de sensores ópticos para pH, com a probabilidade de extensão da faixa dinâmica de trabalho destes optodos.

Trabalhos são encontrados na literatura<sup>[139]</sup> sobre o uso da polianilina como fase sensora num optodo para pH, mas a metodologia empregada para a preparação da fase sensora é sofisticada e, em consequência, pouco viável para ser feita num laboratório comum. A poli(*orto*-anisidina) dopada com ácido *para*-toluenossulfônico, **PoAnis/TSA**, é um polímero condutor, análogo da polianilina, com algumas características em comum, (sensível ao pH, insolúvel em meio aquoso, estável a temperatura ambiente), mas com a diferença que a PoAnis/TSA é mais fácil de usar porque é facilmente solúvel em alguns solventes orgânicos comuns. Assim, o uso deste polímero poderá resultar em procedimentos simples para a obtenção da fase sensível de um optodo para pH, e com uma faixa de resposta igual ou maior àquelas já relatadas na literatura<sup>[15,44,45,136,137]</sup>.

### 1.3.1 Considerações Fundamentais e Gerais.

#### 1.3.1.1 Definição de pH

Segundo a definição fornecida por Sørensen e Steward<sup>[140]</sup>, o pH é definido como o logaritmo negativo da concentração do íon hidrogênio,  $[H^+]$ , como é indicado a seguir:

$$pH = -\log[H^+] \quad (1.3.1)$$

Mas a acidez real de uma solução está relacionada à **atividade** dos íons hidrogênio  $a_{H^+}$ :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (1.3.2)$$

Sendo que atividade e concentração estão relacionadas pelo coeficiente de atividade,  $f_{\text{H}^+}$ , como se indica:

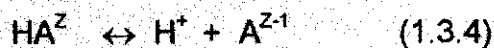
$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+}[\text{H}^+] \quad (1.3.3)$$

O coeficiente de atividade depende da força iônica da solução e aproxima-se à unidade para soluções infinitamente diluídas. Em soluções muito diluídas o pH pode ser então diretamente relacionado à concentração dos íons hidrogênio e a equação (1.3.1) é válida. O coeficiente de atividade de um íon depende também da temperatura.

### 1.3.1.2 Princípios de sensoramento óptico

Sensores ópticos para medidas de pH em geral, baseiam-se em indicadores coloridos, os quais são eletrólitos fracos, que existem na forma ácida e básica, na faixa de pH de interesse. A forma ácida e sua base conjugada têm propriedades diferentes de absorvância, reflectância ou fluorescência.

Segundo a definição de equilíbrio ácido-base de Brönsted-Lowry<sup>[141]</sup>, ácidos fracos fazem parte do seguinte equilíbrio:



Onde:  $A^{z-1}$ , é a forma básica do indicador;  $z$  é a carga e  $H^+$  o íon hidrogênio. Para  $z=0$ , este equilíbrio pode ser caracterizado pela lei da Ação das Massas como segue:

$$K_c = \frac{[A][H^+]}{[HA]} \quad (1.3.5)$$

Onde:  $K_c$  é a constante de concentração do indicador ácido-base,  $[HA]$  e  $[A]$  são as concentrações das formas ácida e básica, respectivamente.

Para descrever o comportamento de optodos para pH, em geral se usa<sup>[21,140]</sup> uma nova constante de equilíbrio,  $K_{ac}$ , definida como:

$$K_{ac} = \frac{[A]}{[HA]} a_{H^+} \quad (1.3.6)$$

A constante  $K_{ac}$ , é específica para uma dada força iônica e temperatura. A força iônica pode ser mantida constante pela introdução de um eletrólito suporte, dentro das soluções de calibração. Expressando a equação (1.3.6) em forma logarítmica, teremos:

$$pH = pK_{ac} + \log \frac{[A]}{[HA]} \quad (1.3.7)$$



A equação (1.3.7) é usada na maioria dos optodos que usam indicadores.

As mudanças no pH das soluções testadas modificam as frações relativas das formas ácida [HA] e básica [A<sup>-</sup>], o que influenciará diretamente as intensidades de absorvância, reflectância ou fluorescência, registradas pela instrumentação.

### 1.3.1.3 Efeito da força iônica e da temperatura

Em medidas ópticas, o efeito da força iônica resulta no desvio das intensidades correspondentes a um mesmo pH. Em consequência, mudanças do sinal originadas pela variação da força iônica, serão indistinguíveis das mudanças causadas pelo pH.

Mas nem sempre estes desvios são muito grandes, pois o erro do pH causado pela força iônica depende do tipo de indicador e da concentração de todas as espécies iônicas na solução. Os erros resultantes são particularmente significativos quando a composição da amostra se diferencia daquela da solução de calibração, ou quando a força iônica muda durante a medida. Assim, para diminuir os erros causados pelos efeitos da força iônica tampões adequados para cada tipo de amostra são usados na calibração do optodo para pH. Em consequência, optodos para pH não poderão ser usados para determinar o pH de amostras de composição desconhecida, pois a indicação do pH não seria confiável.

As variações das intensidades do sinal num optodo para pH com a temperatura, estão intimamente relacionadas às variações do  $pK_a$  do indicador ácido-base. Trabalhos têm sido desenvolvidos, testando a magnitude do efeito da temperatura no valor do  $pK_a$  de indicadores ácido-base<sup>[133,142,143]</sup>, encontrando-se variações de ao redor de 0,2 unidades de  $pK_a$  para cada 5 °C de temperatura.

### 1.3.1.4 Tempo de resposta

O tempo de resposta é definido como o tempo requerido para que a mudança de um sinal aconteça. Muitas especificações sobre o tempo de

reposta são dadas na literatura<sup>[140]</sup>. Assim, um tempo de resposta de 100% é definido como o tempo necessário para atingir uma mudança total do sinal. Porém, como na maioria das vezes o tempo de resposta apresenta um perfil exponencial, a determinação exata de 100% da variação do sinal é difícil. Em consequência, prefere-se expressá-lo em termos do 63% ou 90% da mudança do sinal.

O tempo de resposta depende da temperatura, da quantidade do indicador imobilizado na fase sensora do optodo, da espessura da camada sensora, do material usado e do esquema de fabricação do sensor. Tempos de resposta fluando desde uns poucos segundos<sup>[47]</sup>, até vários minutos<sup>[112]</sup> têm sido normalmente relatados na literatura, para optodos em geral.

#### 1.3.1.5 Estabilidade do sensor

A estabilidade de um SQFO pode ser considerada sob o ponto de vista mecânico e químico.

No caso da estabilidade mecânica, ela depende da imobilização do indicador num suporte adequado e a fixação dele no arranjo de fibras usados.

Já para as considerações químicas, o parâmetro mais importante é a estabilidade da camada sensora, ao ambiente. Isto é, com o passar do tempo ela não deve sofrer degradação na sua estrutura e em consequência não deve perder sua habilidade óptica, de modo que a resposta obtida para um mesmo pH seja sempre a mesma com o passar do tempo.

#### 1.3.2 Poli(orto-anisidina)

A polianilina (PAni) tem se destacado como um dos polímeros condutores mais promissores e tem atraído muito a atenção de químicos e físicos<sup>[144]</sup>. Nos últimos anos, muitos trabalhos têm se dedicado ao seu estudo<sup>[144,145]</sup>. O grande interesse no estudo deste polímero se deve à sua condutividade elétrica elevada (aproximadamente  $10 \text{ Scm}^{-1}$ ), associada à sua alta estabilidade ambiental, quando na forma oxidada e protonada, e ainda, pela facilidade de síntese<sup>[146]</sup>. Outra característica deste material é a de exibir

diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou de potencial elétrico.

Devido a todas essas características a PANi apresenta um grande potencial de aplicações, tais como: baterias, eletrodos quimicamente modificados, sensores e dispositivos electrocrômicos<sup>[144]</sup>. Apesar da PANi ser um polímero com propriedades interessantes, a sua insolubilidade em solventes convencionais tem sido um fator limitante na sua utilização em larga escala. Para contornar este problema, vários estudos têm sido realizados, obtendo-se poli(anilinas) solúveis em vários solventes, como água<sup>[147]</sup>, N-metil-pirrolidona<sup>[148]</sup>, e dimetilsulfóxido<sup>[149,150]</sup>.

A utilização de análogos da anilina como monômero, também é uma maneira eficaz de se aumentar a solubilidade deste polímero. Um destes análogos, a *orto*-anisidina ou 2- metoxi-anilina, quando sintetizada em presença de HCl, produz a poli(*orto*-anisidina) ou PoAnis, que é solúvel em ácido acético, sulfúrico, e trifluoroacético<sup>[151]</sup>. No entanto, este material tem a sua utilização limitada pela sua degradação em temperaturas relativamente baixas<sup>[152]</sup>.

Estudos feitos por Gazzotti e De Paoli<sup>[152]</sup> indicam que a PoAnis sintetizada em presença do ácido *para*-toluenossulfônico, (TSA), um ácido de alta massa molecular, fornece um material de alta resistência térmica e mais solúvel em solventes orgânicos comuns, como dimetil-formamida (DFA) do que a sintetizada em presença do HCl.

Como este novo material, PoAnis, possui características análogas à PANi, torna-se adequado para aplicações em sistemas transdutores em sensores ópticos. De fato, Gazzotti e De Paoli<sup>[152]</sup>, observaram uma grande variação no comprimento de onda de máxima absorção da PoAnis/HCl com o pH, indicando a possibilidade da utilização deste material como indicador de pH.

### 1.3.2.1 Características da Poli(*orto*-anisidina)

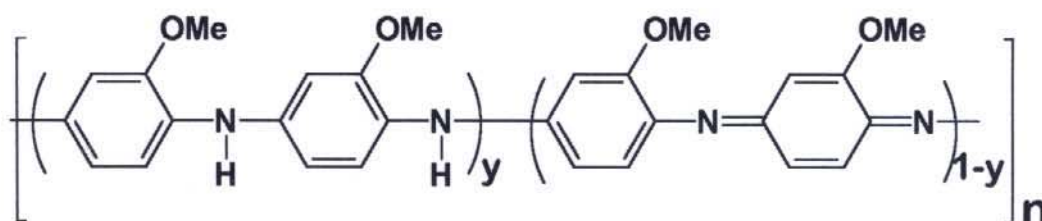
A poli(*orto*-anisidina) é um polímero condutor, colorido, altamente estável ao ambiente, solúvel em solventes orgânicos e inorgânicos comuns à

temperatura ambiente, e sensível ao pH. A Tabela 1.3.1 indica as propriedades mais relevantes <sup>[151]</sup> da poli(*orto*-anisidina).

**Tabela 1.3.1 : Propriedades da poli(*orto*-anisidina).**

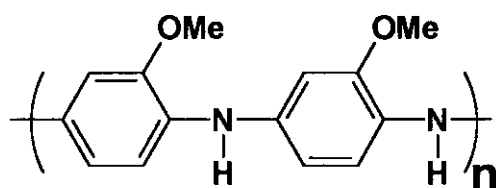
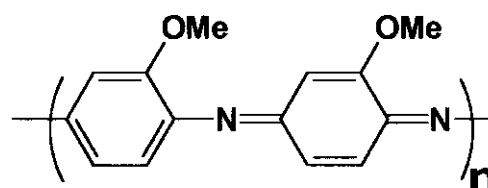
| forma             | cor     | condutividade (Scm <sup>-1</sup> ) | solubilidade*                    |
|-------------------|---------|------------------------------------|----------------------------------|
| oxidada (ácida)   | verde   | 13                                 | DMFA, MeCN, CF <sub>3</sub> COOH |
| oxidada (básica)  | violeta | isolante                           | DMFA                             |
| reduzida (ácida)  | amarelo | 0,1                                | DMFA, MeCN, CF <sub>3</sub> COOH |
| reduzida (básica) | azul    | -                                  | DMFA                             |

Baseando-se nas estruturas atribuídas à PAni<sup>[139,151,153-157]</sup>, e tendo em vista que a anilina e a *orto*-anisidina são análogos, uma estrutura provável para a poli(*orto*-anisidina) deve ser:



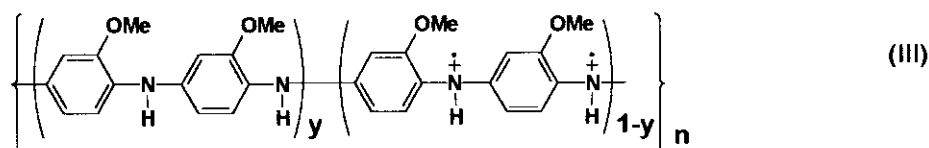
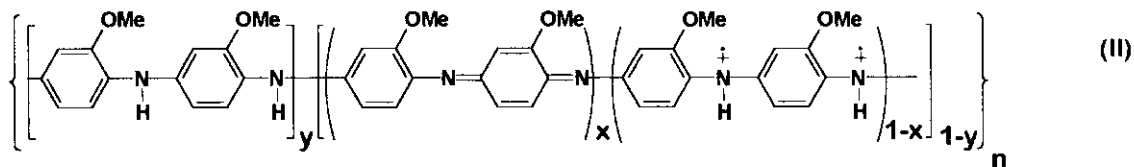
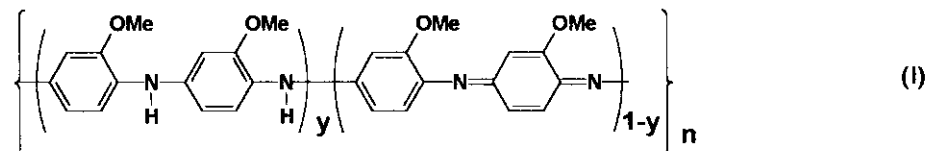
Dependendo dos valores de  $y$  teremos os diferentes estados de oxidação da poli(*orto*-anisidina). Assim, quando  $y=1$  e  $y=0$ , teremos as formas completamente reduzida e oxidada da poli(*orto*-anisidina), respectivamente.

(\*) DMFA : dimetilformamida; MeCN: acetonitrila; CF<sub>3</sub>COOH: ácido trifloroacético

*forma reduzida**forma oxidada*

### 1.3.2.2 Modificação estrutural da PoAnis com as mudanças do pH

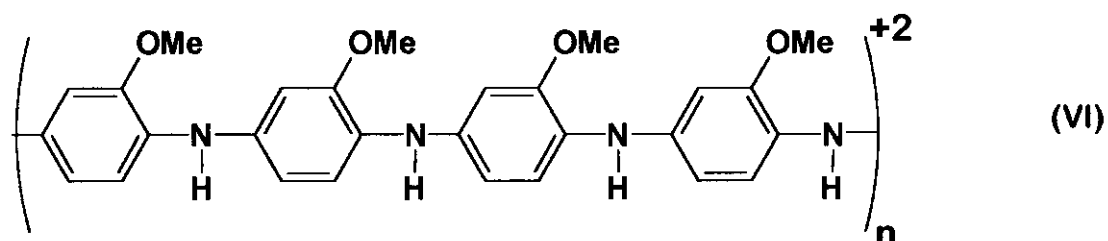
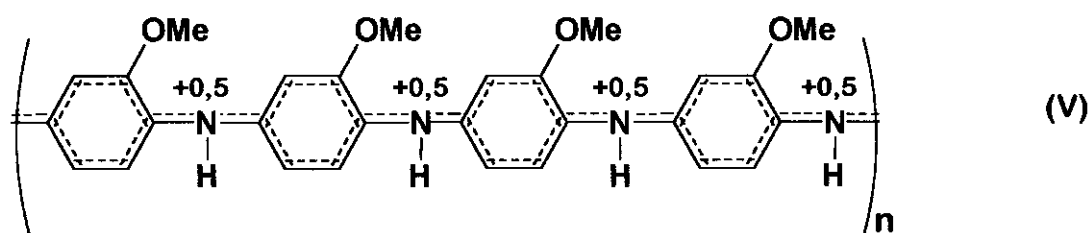
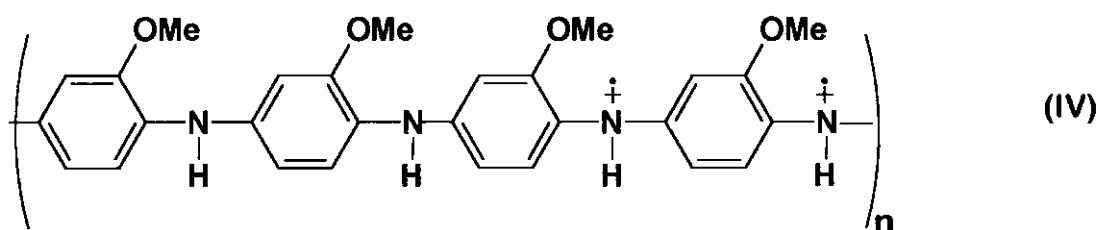
Têm-se confirmado por estudos de Huang<sup>[153]</sup>, e outros pesquisadores<sup>[158]</sup>, que a protonação e desprotonação da PAni, e seus análogos, na realidade se trata de uma dopagem protônica ácida reversível. Assim, os equilíbrios apresentados a seguir indicam as mudanças na estrutura da poli(*orto*-anisidina) conforme varia o pH.



A fórmula (I) representa a estrutura da PoAnis. Quando  $y=0,5$ , teremos a base esmeraldina da PoAnis.

A fórmula (II) representa a estrutura que a PoAnis adota quando é protonada parcialmente, onde “y” representa o nível de oxidação e “x” representa o nível de protonação da PoAnis.

A fórmula (III) representa a estrutura da PoAnis totalmente protonada. Quando  $y=0,5$  representa o sal esmeraldina da PoAnis que apresenta uma estrutura simétrica, como é indicado a seguir:





A fórmula (V) mostra uma estrutura ressonante obtida devido à grande simetria, onde todos os átomos de nitrogênio, todas as ligações C-N e todos os anéis -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- são idênticos. Assim, cada átomo de nitrogênio suporta +0,5 do valor da carga total, todas as ligações C-N oscilam entre simples e duplas, e todos os anéis -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- são intermediários entre benzênicos e quinônicos; em consequência, a estrutura indicada na fórmula (V) pode ser substituída pela estrutura da fórmula (VI).

Têm-se proposto<sup>[153,154]</sup>, que quando a base esmeraldina da polianilina (ou seus análogos) é protonada, a protonação ocorre nos grupos **IMÍNICO** (-N=), pois resulta na formação de uma estrutura polimérica completamente simétrica (fórmula IV) e estabilizada por ressonância (fórmula V).

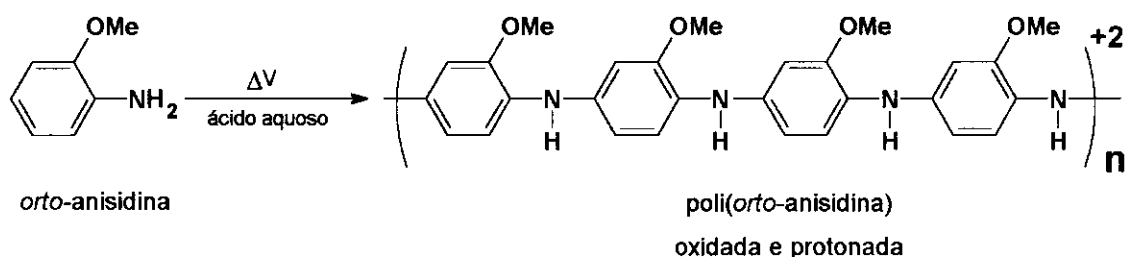
Cabe indicar, que a base esmeraldina corresponde à estrutura isolante do polímero e o sal esmeraldina corresponde a estrutura condutora dele.

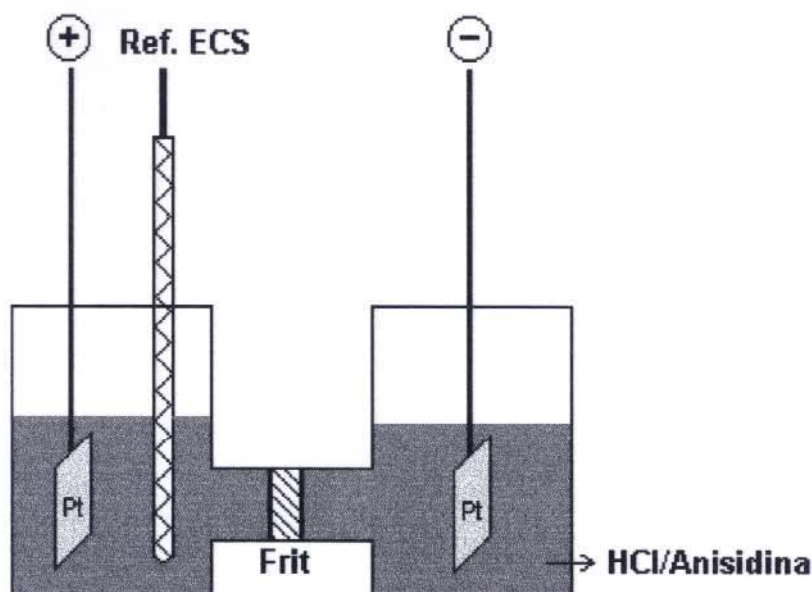
### 1.3.2.3 Síntese da PoAnis

O composto *orto*-anisidina, pode ser polimerizado por métodos eletroquímicos e químicos<sup>[151,152]</sup>.

#### (a) Polimerização Eletroquímica:

A *orto*-anisidina pode ser polimerizada eletroquimicamente de várias maneiras. Filmes de PoAnis podem ser depositados em placas de platina ou de vidro ITO (óxido de índio-estanho), usando um sistema de duas celas com contraeletrodo de platina (Figura 1.3.1), a partir de solução do monômero em ácido aquoso, como o HCl ou HClO<sub>4</sub>, e aplicando uma diferença de potencial ( $\Delta V$ ) adequada. Obtem-se assim, a PoAnis oxidada e protonada, ou Sal Esmeraldina da PoAnis (fórmula VI), como é indicado a seguir:



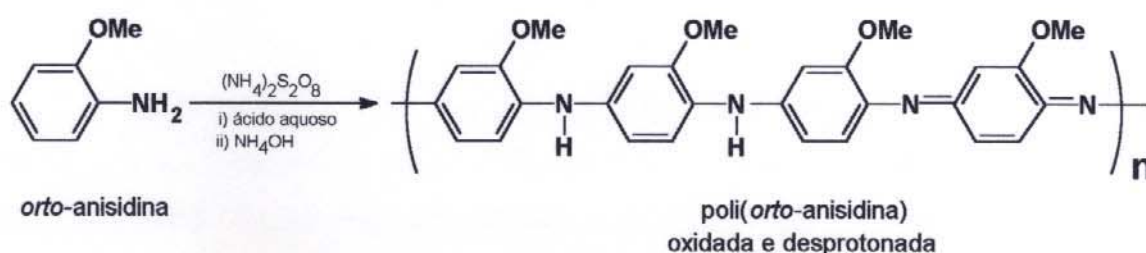


**Figura 1.3.1** : Cella eletroquímica usada na polimerização da orto-anisidina.

A PoAnis também pode ser produzida em solução por adição de dimetil-formamida no ácido aquoso, e aplicando a diferença de potencial de eletrólise adequada.

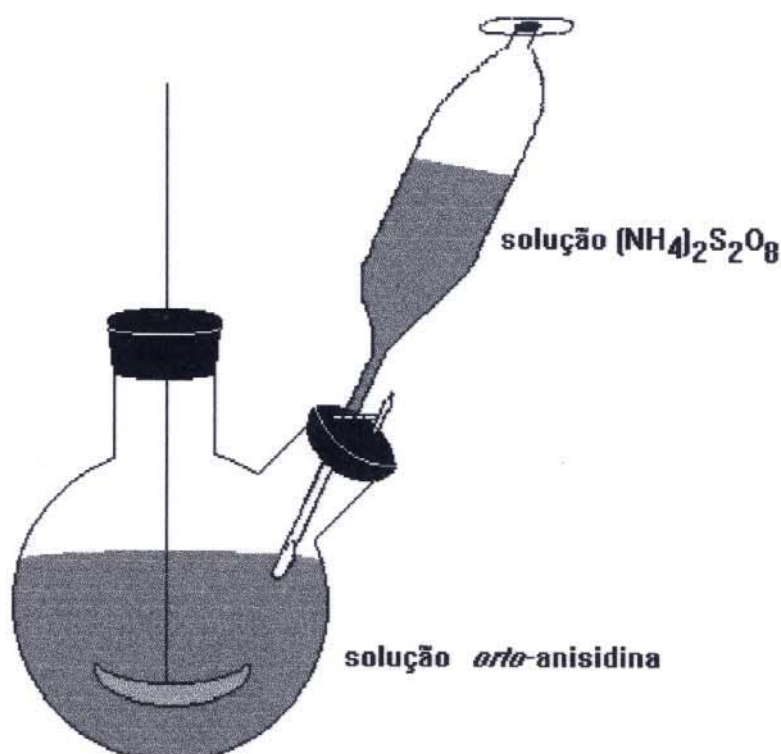
### (b) Polimerização Química:

A PoAnis oxidada pode ser preparada da oxidação química do monômero (*orto*-anisidina), com  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  numa solução 1 mol/L de ácido clorídrico aquoso. O produto assim obtido é tratado com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; e o material resultante, um pó violeta escuro, representa a PoAnis oxidada e desprotonada ou Base Esmeraldina da PoAnis (fórmula I), como é indicado a seguir:



**(c) Preparação e dopagem da PoAnis em presença de ácido *para*-Toluenossulfônico:**

A Poli(*orto*-anisidina) dopada com ácido *para*-toluenossulfônico, (que foi usada como reagente sensível para o optodo de pH), é preparada<sup>[152]</sup> como descrito a seguir. Adiciona-se lentamente, sob agitação, 80 mL de uma solução 1mol/L de ácido *para*-toluenossulfônico (HpTS) e 3mol/L de NaCl, contendo 0,03 moles de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  a 200 mL de uma solução 0,1mol/L de *orto*-anisidina, contendo 4 gotas de solução saturada de  $\text{CoSO}_4$ , como está esquematizado na Figura 1.3.2, mantendo-se a temperatura da reação em  $-10^\circ\text{C}$ , sob agitação por 6 horas.



**Figura 1.3.2 :** *Aparelhagem usada na síntese química da PoAnis/TSA.*

O material obtido da reação é filtrado e lavado com solução de HpTS 1mol/L. Este último material obtido, é mantido em agitação em presença do HpTS por 24 horas, com a finalidade da dopagem da PoAnis com o HpTS.

## 1.4. Objetivo

Com base no que foi mencionado anteriormente, o presente trabalho teve por objetivo o estudo e desenvolvimento de um optodo para medidas de pH, baseado nas mudanças da reflectância difusa do polímero condutor poli(*orto*-anisidina) dopado com ácido *para*-toluenossulfônico, PoAnis/TSA.

## **CAPÍTULO 2**

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Reagentes e soluções utilizados

#### 2.1.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes foram de grau analítico e usados sem qualquer tratamento prévio.

A poli(*orto*-anisidina) dopada com ácido *para*-toluenossulfônico foi fornecida pelo Laboratório de Polímeros Condutores do Instituto de Química da UNICAMP. Ela foi estocada em frascos de vidro de cor âmbar e utilizada tal como foi adquirida.

#### 2.1.2 Soluções Tampão

As soluções tampão foram preparadas como se descreve a seguir.

##### 2.1.2.1 Soluções padrão usadas na preparação dos tampões

(a) Solução de HCl 0,20 mol/L : Diluir 16,6 mL de HCl (37% m/v) até 1,0 L de volume total.

(b) Solução de KCl 0,20 mol/L : Secar KCl durante 2 horas antes de seu uso. Uma vez seco e esfriado em dessecador, pesar 7,45 g e dissolver num volume total de 500,0 mL.

(c) Solução de biftalato ácido de potássio ( $C_8H_5O_4K$ ) 0,10 mol/L : Secar a 110 °C durante 30 minutos, antes de seu uso. Quando seco e frio pesar 20,42 g e dissolver num volume total de 1,0 L.

(d) Solução de HCl 0,10 mol/L : Diluir 8,2 mL de HCl (37% m/v) até 1,0 L de volume total.

(e) Solução de NaOH 0,1 mol/L : Pesar 4,0 g de NaOH e dissolver para um volume total de 1,0 L.

(f) Solução de  $H_3BO_3$  e KCl 0,10 mol/L : Secar durante 2 dias o KCl a 120 °C, antes de usá-lo. Recristalizar o ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) com água destilada e secar durante duas semanas em dessecador com  $CaCl_2$ . Pesar



7,46 g de KCl seco e 6,20 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  recristalizado e seco e dissolver num volume total de 1,0 L.

(g) Solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1000 mol/L : Pesar 10,6004 g de carbonato de sódio anidro e dissolver para um volume total de 1,0 L.

Todas as soluções, exceto (a) e (b), foram feitas com água destilada fervida fria e estocadas em garrafas de polietileno de 1 litro.

### 2.1.2.2 Preparação das soluções tampão <sup>[159]</sup>

As soluções tampão foram preparadas como se descreve na Tabela 2.1.1, e foram estocadas em garrafas de polietileno de 500 mL.

A força iônica (I) das soluções tampão foi ajustada para 0,15; 0,30 e 0,50 mol/L com sais de  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{NaClO}_4$  conforme foi necessário para a realização dos testes com o optodo.

A Tabela 2.1.1 indica os volumes das soluções padrão (preparadas como indicado no item 2.1.2.1) usadas na preparação de 250 mL de soluções tampão de vários valores de pH, e a quantidade em gramas do sal, que deve ser adicionado em separado a cada solução tampão para ajustar a força iônica em 0,15 mol/L.

Um exemplo de uso dos dados da Tabela 2.1.1 para a preparação das soluções tampão é descrito a seguir:

Para a preparação de 250 mL de uma solução tampão de pH 2,0 usa-se 62,5 mL da solução de KCl 0,20 mol/L e 13,25 mL da solução de HCl 0,20 mol/L. Se esta solução precisar ser ajustada a uma força iônica 0,15 mol/L com o sal  $\text{LiCl}$ , junta-se então 1,3502 gramas de  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Completa-se o volume até 250 mL com água destilada.

Mas se a solução tampão de pH 2,0 precisar ser ajustada para uma força iônica de 0,15 mol/L com o sal de  $\text{NaClO}_4$ , junta-se então, 2,7379 gramas deste sal. No entanto se a solução de pH 2,0 tem que ser ajustada para uma força iônica de 0,15 mol/L com o  $\text{NaCl}$  junta-se 1,3074 gramas deste sal.

**Tabela 2.1.1** : Preparação de soluções tampão com força iônica 0,15 mol/L.

| pH         | Volume da solução padrão (mL) |                | Peso (g) do sal para o ajuste da I=0,15 mol/L |        |                    |
|------------|-------------------------------|----------------|-----------------------------------------------|--------|--------------------|
|            | KCl 0,20 mol/L                | HCl 0,20 mol/L | LiCl.H <sub>2</sub> O                         | NaCl   | NaClO <sub>4</sub> |
| <b>1,0</b> | 62,5                          | 121,3          | 0,0423                                        | 0,4383 | 0,0858             |
| <b>1,2</b> | 62,5                          | 80,3           | 0,5407                                        | 0,5260 | 1,0964             |
| <b>1,4</b> | 62,5                          | 51,9           | 0,8835                                        | 0,8620 | 1,7916             |
| <b>1,6</b> | 62,5                          | 32,9           | 1,1131                                        | 1,0811 | 2,2571             |
| <b>1,8</b> | 62,5                          | 20,8           | 1,2591                                        | 1,2272 | 2,5541             |
| <b>2,0</b> | 62,5                          | 13,3           | 1,3502                                        | 1,3074 | 2,7379             |

| pH         | Volume da solução padrão (mL)                                |                   | Peso (g) do sal para o ajuste da I=0,15 mol/L |        |                    |
|------------|--------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------|--------|--------------------|
|            | C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> K<br>0,10 mol/L | HCl<br>0,20 mol/L | LiCl.H <sub>2</sub> O                         | NaCl   | NaClO <sub>4</sub> |
| <b>2,4</b> | 125,0                                                        | 99,0              | 0,9121                                        | 0,8834 | 1,8450             |
| <b>2,8</b> | 125,0                                                        | 66,1              | 1,1115                                        | 1,0764 | 2,2540             |
| <b>3,0</b> | 125,0                                                        | 50,8              | 1,2037                                        | 1,1656 | 2,4408             |
| <b>3,4</b> | 125,0                                                        | 24,8              | 1,3607                                        | 1,3177 | 2,7593             |
| <b>3,8</b> | 125,0                                                        | 6,6               | 1,4710                                        | 1,4244 | 2,9829             |

| pH  | Volume da solução padrão (mL)                          |                             | Peso (g) do sal para o ajuste da I=0,15 mol/L |               |                  |
|-----|--------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|---------------|------------------|
|     | $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$<br>0,10 mol/L | $\text{NaOH}$<br>0,20 mol/L | $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$          | $\text{NaCl}$ | $\text{NaClO}_4$ |
| 4,0 | 125,0                                                  | 1,00                        | 1,5027                                        | 1,4552        | 3,0472           |
| 4,4 | 125,0                                                  | 18,75                       | 1,3955                                        | 1,3514        | 2,8298           |
| 4,8 | 125,0                                                  | 44,25                       | 1,2424                                        | 1,2022        | 2,5174           |
| 5,0 | 125,0                                                  | 59,65                       | 1,1493                                        | 1,1130        | 2,3306           |
| 5,4 | 125,0                                                  | 88,65                       | 0,9741                                        | 0,9433        | 1,9753           |
| 5,8 | 125,0                                                  | 107,50                      | 0,8593                                        | 0,8322        | 1,7426           |
| 6,0 | 125,0                                                  | 113,65                      | 0,8231                                        | 0,7971        | 1,6691           |

| pH  | Volume da solução padrão (mL)          |                             | Peso (g) do sal para o ajuste da I=0,15 mol/L |               |                  |
|-----|----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|---------------|------------------|
|     | $\text{H}_2\text{KPO}_4$<br>0,10 mol/L | $\text{NaOH}$<br>0,20 mol/L | $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$          | $\text{NaCl}$ | $\text{NaClO}_4$ |
| 6,2 | 125,0                                  | 21,50                       | 1,3879                                        | 1,3440        | 2,8144           |
| 6,4 | 125,0                                  | 31,50                       | 1,3184                                        | 1,2768        | 2,6736           |
| 6,6 | 125,0                                  | 44,50                       | 1,2399                                        | 1,2007        | 2,5143           |
| 6,8 | 125,0                                  | 59,15                       | 1,1523                                        | 1,1159        | 2,3367           |
| 7,0 | 125,0                                  | 74,10                       | 1,0617                                        | 1,0281        | 2,1529           |
| 7,2 | 125,0                                  | 87,50                       | 0,9802                                        | 0,9491        | 1,9876           |
| 7,4 | 125,0                                  | 98,75                       | 0,9122                                        | 0,8833        | 1,8498           |
| 7,6 | 125,0                                  | 107,00                      | 0,8624                                        | 0,8351        | 1,7487           |
| 7,8 | 125,0                                  | 113,00                      | 0,8261                                        | 0,8000        | 1,6752           |
| 8,0 | 125,0                                  | 117,00                      | 0,8019                                        | 0,7766        | 1,6262           |

| pH          | Volume da solução padrão (mL)                     |                    | Peso (g) do sal para o ajuste da I=0,15 mol/L |        |                    |
|-------------|---------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------|--------|--------------------|
|             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .HCl<br>0,10 mol/L | NaOH<br>0,20 mol/L | LiCl.H <sub>2</sub> O                         | NaCl   | NaClO <sub>4</sub> |
| <b>8,2</b>  | 125,0                                             | 14,75              | 1,4196                                        | 1,3748 | 2,8788             |
| <b>8,4</b>  | 125,0                                             | 21,40              | 1,3789                                        | 1,3353 | 2,7961             |
| <b>8,8</b>  | 125,0                                             | 41,00              | 1,2611                                        | 1,2211 | 2,5572             |
| <b>9,0</b>  | 125,0                                             | 53,50              | 1,1855                                        | 1,1481 | 2,4041             |
| <b>9,4</b>  | 125,0                                             | 80,00              | 1,0255                                        | 0,9930 | 2,0794             |
| <b>9,8</b>  | 125,0                                             | 102,00             | 0,8926                                        | 0,8643 | 1,8099             |
| <b>10,0</b> | 125,0                                             | 109,75             | 0,8457                                        | 0,8190 | 1,7150             |

| pH          | Volume da solução padrão (mL)                 |                    | Peso (g) do sal para o ajuste da I=0,15 mol/L |      |                    |
|-------------|-----------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------|------|--------------------|
|             | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0,10 mol/L | NaOH<br>0,20 mol/L | LiCl.H <sub>2</sub> O                         | NaCl | NaClO <sub>4</sub> |
| <b>10,2</b> | 125,0                                         | 50,00              | -                                             | -    | -                  |
| <b>10,4</b> | 125,0                                         | 37,50              | -                                             | -    | -                  |
| <b>10,6</b> | 125,0                                         | 25,00              | -                                             | -    | -                  |
| <b>10,9</b> | 125,0                                         | 12,50              | -                                             | -    | -                  |
| <b>11,0</b> | 125,0                                         | 7,50               | -                                             | -    | -                  |
| <b>11,4</b> | 125,0                                         | -                  | -                                             | -    | -                  |

O volume final para todas as soluções tampão da tabela 2.1.1 foi de 250 mL.

Na Tabela 2.1.2 indicam-se os pesos dos sais para o ajuste da força iônica para 0,30 e 0,50 mol/L, a partir de 50,0 mL das soluções com força iônica 0,15 mol/L preparadas conforme a Tabela 2.1.1.

Os valores mostrados na Tabela 2.1.2 só são válidos para o ajuste da solução tampão com um único sal, ou seja, a solução tampão previamente ajustada para a força iônica 0,15 mol/L com NaCl só poderá ser ajustada para as outras forças iônicas com o mesmo sal (NaCl). Assim, por exemplo, a Tabela 2.1.2 indica os pesos de NaCl, que serão de 0,4383 g para o ajuste de 0,30 mol/L e 1,0227 g para o ajuste de 0,50 mol/L.

**Tabela 2.1.2 : Pesos dos sais de lítio e sódio para ajustar a força iônica para 0,30 e 0,50 mol/L, para 50,0 mL de solução tampão de força iônica 0,15 mol/L.**

| Força iônica | Pesos dos sais (g)    |        |                    |
|--------------|-----------------------|--------|--------------------|
|              | LiCl.H <sub>2</sub> O | NaCl   | NaClO <sub>4</sub> |
| <b>0,30</b>  | 0,4531                | 0,4383 | 0,9188             |
| <b>0,50</b>  | 1,0572                | 1,0227 | 2,1438             |

Os valores de pH para todas as soluções tampão preparadas foram experimentalmente obtidos usando-se um pH-metro (**MICRONAL, model B 374**) e um eletrodo de vidro combinado. O pH-metro foi calibrado usando-se soluções de calibração de pH  $7,00 \pm 0,02$  (20 °C) e pH  $4,00 \pm 0,02$  (20 °C), fornecidos pela MICRONAL.

Cabe resaltar que o cálculo real da força iônica para as soluções tampão que continham solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L, foram feitos com os valores exatos da concentração de NaOH 0,1 mol/L.

Para a titulação da solução de NaOH 0,1 mol/L usou-se o método clássico de titulação para soluções de NaOH, usando o padrão primário biftalato ácido de potássio, realizando as medidas em triplicata. Usou-se, então, o valor médio para a concentração molar da solução de hidróxido de sódio no cálculo da força iônica.

### **2.1.3 Poli(orto-anisidina) dopada com ácido clorídrico: PoAnis/HCl**

#### **2.1.3.1 Preparação de PoAnis/HCl a partir de PoAnis/TSA**

Para a preparação da PoAnis/HCl, que é solúvel em meio aquoso, procedeu-se como se indica a seguir:

Foram colocados num frasco de vidro com tampa, 5,0 g de PoAnis/TSA e adicionou-se 40 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,0 mol/L; agitou-se por 24 horas. Filtrou-se o material obtido e deixou-se secar ao ambiente por um dia.

Uma vez seco este material, colocou-se novamente num frasco de vidro com tampa e adicionou-se 40 mL de HCl 1,0 mol/L e agitou-se por 24 horas. Este material foi filtrado e deixado secar ao ambiente durante 2 dias. Obteve-se assim a PoAnis/HCl solúvel em meio aquoso e utilizou-se imediatamente.

#### **2.1.3.2 Preparação das soluções aquosas de PoAnis/HCl com vários valores de pH**

Uma vez obtida a PoAnis/HCl, foram preparadas soluções com vários valores de pH, de 100 mg/L deste polímero. Esta concentração foi usada segundo dados obtidos por Gazotti e De Paoli<sup>[152]</sup>, que indicam que nesta concentração são obtidos espectros de absorvância de melhor qualidade.

Para a preparação destas soluções pesou-se 5,0 mg de PoAnis/HCl num béquer e adicionou-se 45,0 mL de água destilada. Uma vez dissolvido o

polímero, o pH das soluções foi ajustado usando solução de HCl 0,2 mol/L ou NaOH 0,1 mol/L, de modo que o volume final não fosse maior do que 50,0 mL.

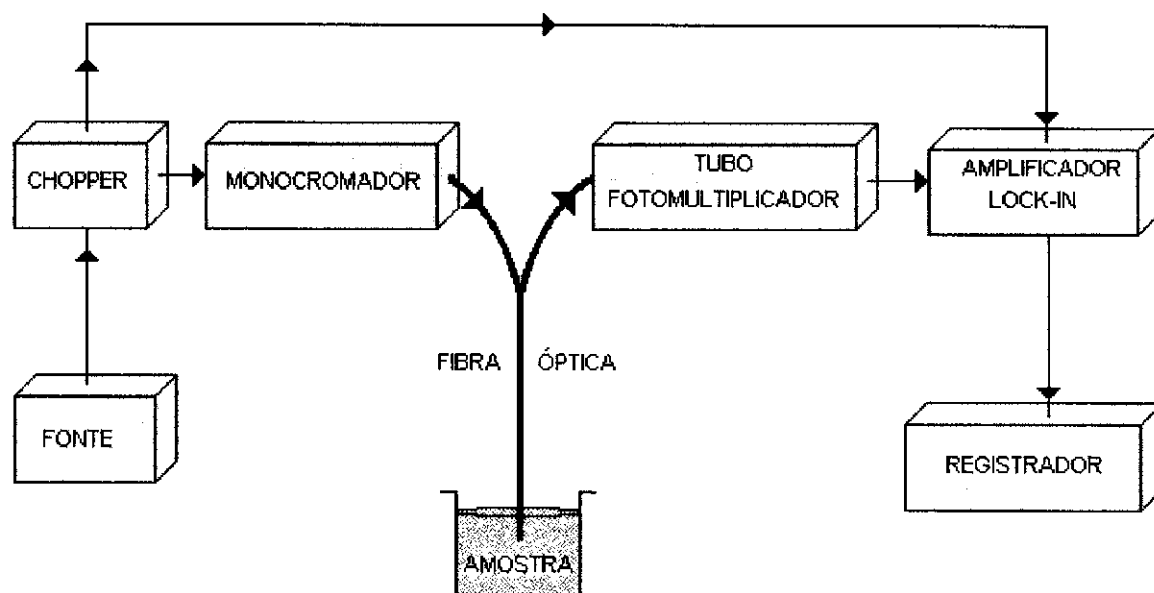
Os valores de pH das soluções preparadas foram conferidos usando um pH-metro (MICRONAL) e um eletrodo de vidro combinado, calibrado previamente com soluções de pH  $7,00 \pm 0,02$  (20 °C) e pH  $4,00 \pm 0,02$  (20 °C), fornecidos pela MICRONAL.

Os espectros de absorvância destas soluções de PoAnis/HCl foram obtidos usando um espectrofotômetro visível - I.V. próximo (Hewlett Packard, modelo 8452 A) na faixa de 450 a 1100 nm.



## 2.2. Instrumentação

Um diagrama esquemático da instrumentação usada é mostrado na Figura 2.2.1. O conjunto da instrumentação usada consistiu de: uma fonte radiométrica (ORIEL, modelo 6883), com lâmpada de quartzo/halogênio/tungstênio de 12 V e 50 W; um “chopper” óptico (ORIEL), para interromper periodicamente o caminho da luz, e assim fornecer um sinal modulado a uma frequência de 389 Hz; um monocromador (McPherson, modelo 275) que inclui, um motor (McPherson, modelo 789A), que cobre uma faixa de 100 a 900 nm com velocidade controlada; cabos de fibra óptica, que servem como guia de luz, levando a luz monocromática para a fase sensora, e a luz refletida até o detector; foi usado como fotodetector um tubo fotomultiplicador (Hamamatsu, modelo R106 para o optodo 1 e 1P21 para o optodo 2); um amplificador “lock-in” (Stanford Research System, modelo SR 510), para aumentar o sinal captado no tubo fotomultiplicador, e sincronizado na frequência de modulação da fonte (389 Hz), para permitir separação da luz do ambiente; um registrador potenciométrico X vs t (EBC, modelo RB 101).



**Figura 2.2.1 : Diagrama da instrumentação usada.**

## 2.3. Preparação das fases sensíveis ao pH

O material sensível ao pH foi o polímero condutor poli(*orto*-anisidina) dopado com ácido *para*-toluenossulfônico, Poanis/TSA. Trata-se de um pó insolúvel em água e solúvel em N,N-Dimetilformamida (DMFA), que foi imobilizado segundo os dois procedimentos descritos a seguir.

### 2.3.1 PoAnis/TSA imobilizada em Acetato de Celulose

#### 2.3.1.1 Preparação da solução de Acetato de Celulose/DMFA/ Água

Colocou-se num balão volumétrico de 50 mL os reagentes nas seguintes proporções: 1,00 g de acetato de celulose; 17,0 g de DMFA e 2,00 mL de água. Deixou-se os reagentes em contacto durante 1 dia para a dissolução completa do acetato de celulose. A aparência desta solução é viscosa e incolor.

#### 2.3.1.2 Preparação da solução de PoAnis/TSA

A solução de PoAnis/TSA em DMFA foi preparada da seguinte maneira: pesou-se 20,0 mg de PoAnis/TSA, diretamente num pesa filtro, juntou-se 12,0 mL de DMFA e tampou-se. Deixou-se repousar até completa dissolução do polímero.

#### 2.3.1.3 Preparação da blenda polimérica de PoAnis/TSA e Acetato de Celulose

Misturou-se 2,0 mL da solução de acetato de celulose/DMFA/água, com 3,0 mL da solução de PoAnis/TSA e deixou-se em repouso durante 1 dia, para assegurar a completa dispersão da PoAnis/TSA na solução. A seguir, 2,5 mL desta solução foram gotejados sobre uma lâmina de vidro, (50x50x1 mm) e distribuídos uniformemente em toda a superfície. As películas da blenda foram obtidas deixando-se evaporar o solvente ao ar por uma noite. Um estilete cirúrgico foi usado para retirar da lâmina de vidro várias porções da blenda. As porções da blenda obtida foram colocadas numa solução de NaOH 0,10 mol/L para serem hidrolisadas por 24 horas e assim se obter filmes altamente

porosos<sup>[160]</sup>. A espessura destes filmes foi determinada com o uso de um micrômetro (Mitutoyo) sendo de 0,042 mm.

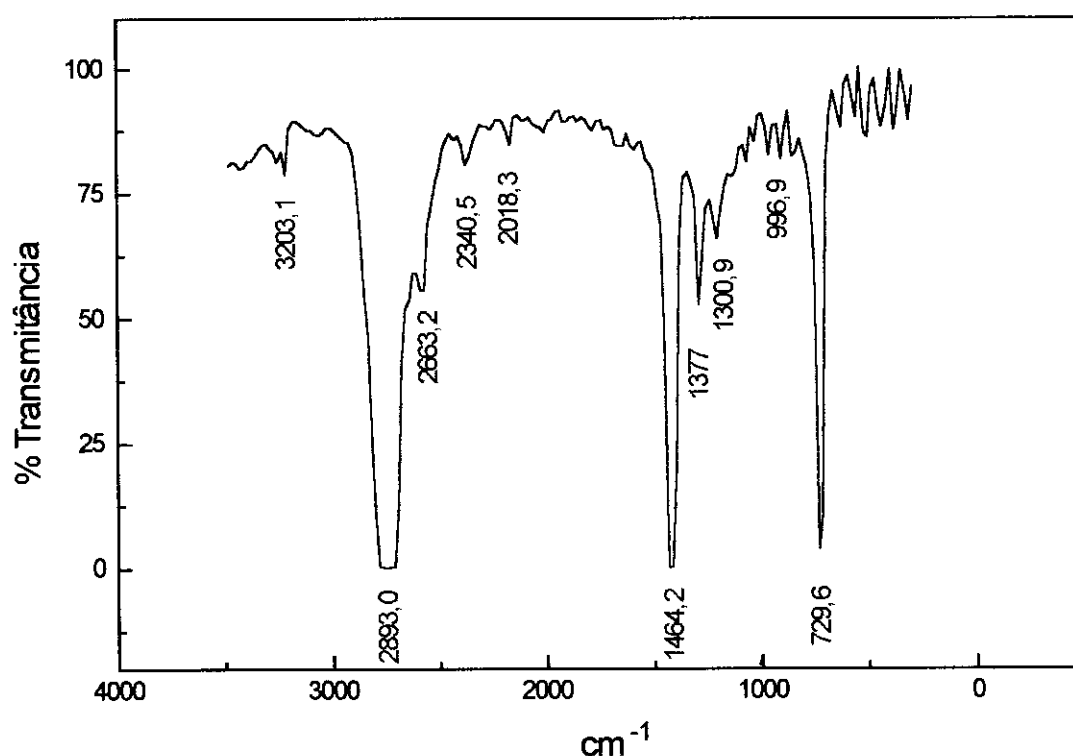
## 2.3.2 PoAnis/TSA adsorvida sobre polietileno

### 2.3.2.1 Preparação do suporte

Pedaços de polietileno de alta densidade, de 3x4 cm foram cortados e limpos com álcool comercial.

A Figura 2.3.1 mostra o espectro ATR deste material, indicando que se trata de polietileno de alta densidade (mais opaco que o polietileno de baixa densidade).

Em consequência, este material é melhor para uso como suporte, pois a contribuição de sua reflectância especular é relativamente pequena quando comparada com outros suportes testados.



**Figura 2.3.1 :** Espectro ATR do polietileno usado.

### **2.3.2.2 Preparação da solução de PoAnis/TSA**

Uma solução de PoAnis/TSA, em DMFA, foi preparada como segue: pesou-se 6,0 mg de PoAnis/TSA e colocou-se num béquer de 25 mL, e juntou-se 10,0 mL de DMFA; deixou-se repousar até completa dissolução do polímero. A seguir, transferiu-se para frasco pequeno e guardou-se.

### **2.3.2.3 Preparação do filme sensor ao pH**

Sobre os pedaços de polietileno preparados no item 2.3.2.1 juntou-se bem no centro deles 0,16 mL da solução de PoAnis/TSA em DMFA e deixou-se secar durante uma noite. Os filmes assim obtidos não são uniformes, mas apresentam suficiente aderência da PoAnis/TSA e facilidade de manuseio.

A espessura dos pedaços de polietileno de alta densidade, foi determinada com o uso do micrômetro, sendo igual a 0,07 mm. A espessura do filme de PoAnis/TSA depositada sobre o polietileno, foi cerca de 0,02 mm.

## **2.4. Arranjos de fibras ópticas utilizados**

Neste trabalho foram usados dois arranjos diferentes de fibras ópticas, para a construção do optodo para pH. Estes arranjos são descritos a seguir.

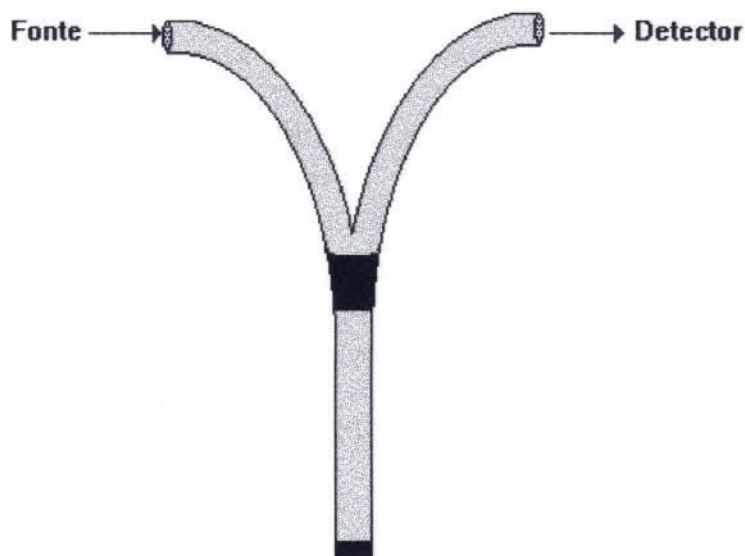
### **2.4.1 Feixe Bifurcado de Fibras Ópticas**

Este tipo de arranjo é o mais comumente relatado na literatura para a construção de optodos e pode ser encontrado facilmente no mercado.

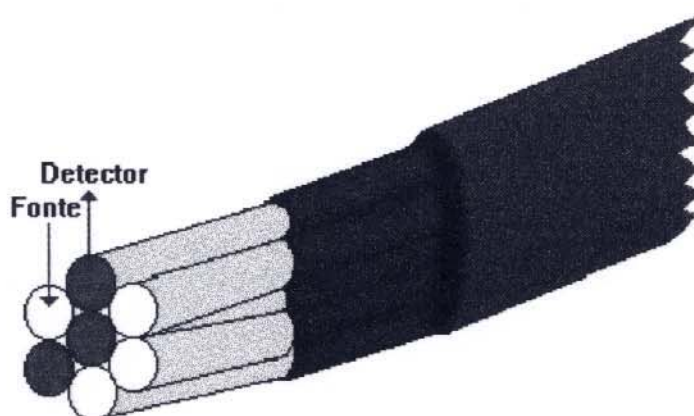
Neste trabalho, foi usado um feixe de fibras ópticas de borosilicato marca ORIEL, bifurcado estatisticamente. O feixe possui um diâmetro ativo de 4,0 mm na ponta comum e 3,0 mm em cada feixe simples, e um comprimento total de 90 cm.

As Figuras 2.4.1(a) e 2.4.1(b) mostram como as fibras ópticas encontram-se distribuídas neste tipo de arranjo.

(a)



(b)

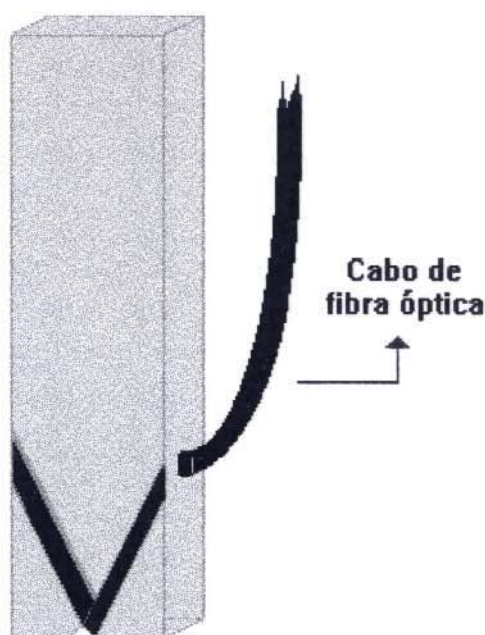


**Figura 2.4.1 :** (a) Vista lateral de um feixe bifurcado de fibras ópticas. (b) Vista frontal da distribuição das fibras ópticas num feixe bifurcado.

### 2.4.2 Arranjo com Dois Cabos de Fibra Única

Para a fabricação deste arranjo foram usados dois cabos de fibra óptica de plástico (Toray, grau S) de 1,0 mm de diâmetro ativo, abertura numérica 0,46 e comprimento de 75 cm para o cabo conectado à fonte e 45 cm para o cabo ligado ao detector.

Estes cabos foram cuidadosamente polidos e apropriadamente colocados numa cela de acrílico, retangular (10x3,5x2,0cm), construída especialmente com a finalidade de mantê-los fixos. A Figura 2.4.3 mostra a cela de acrílico e a posição dos cabos das fibras ópticas.

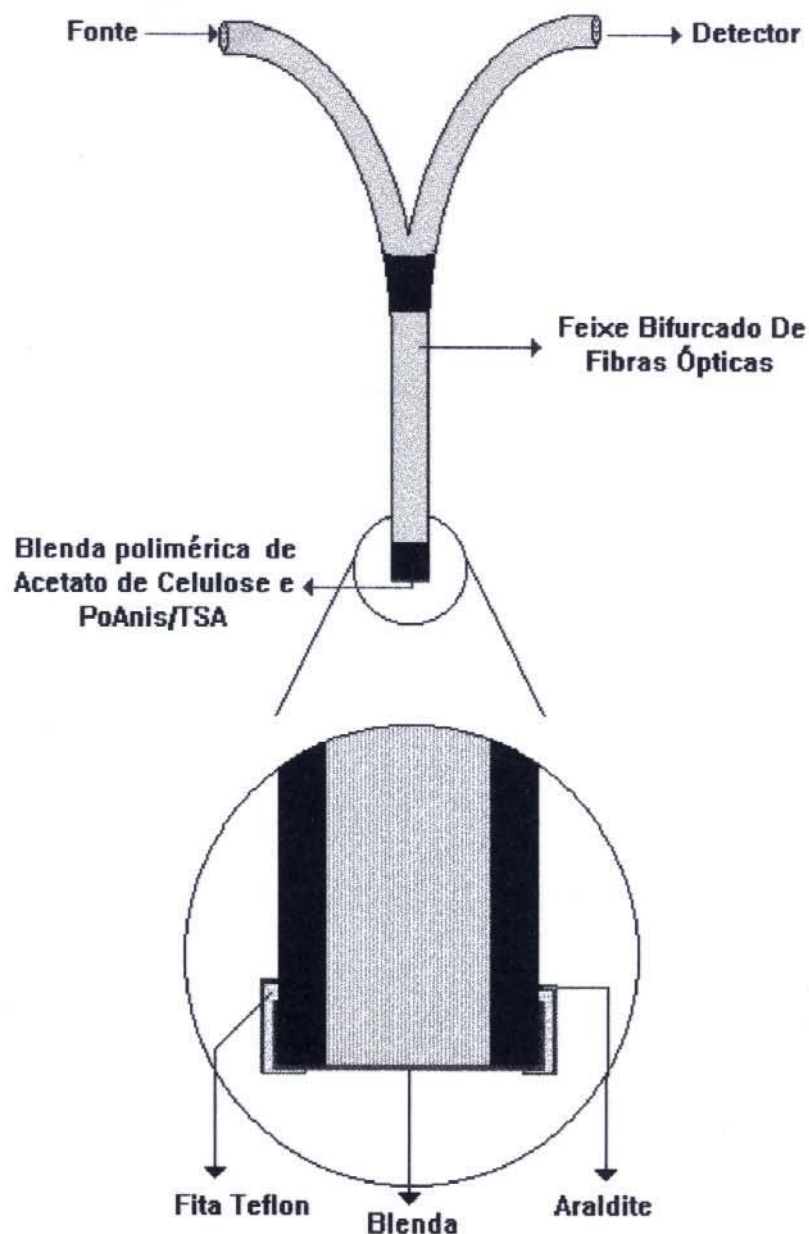


**Figura 2.4.2 :** Diagrama esquemático da cela de acrílico construída para fixar os cabos de fibra óptica.

## 2.5. Construção dos Optodos para pH

Dois optodos foram construídos, usando os arranjos descritos no item 2.4 e os filmes preparados em 2.3.

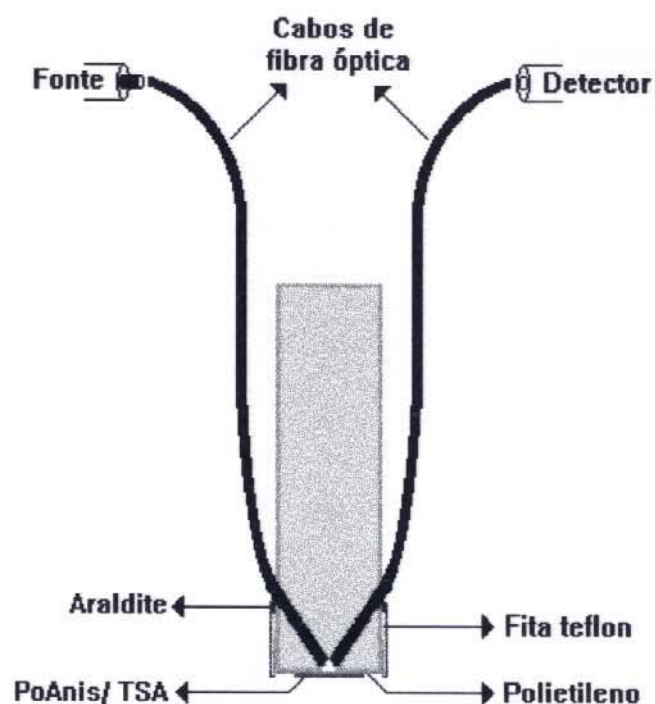
O feixe bifurcado de fibras de borosilicato usou a blenda polimérica de PoAnis/TSA e Acetato de Celulose. Este tipo de construção é chamado, neste trabalho de **Optodo 1**; sua representação esquemática é mostrada na Figura 2.5.1.



**Figura 2.5.1** : Representação Esquemática do Optodo construído com o Feixe Bifurcado de Fibras Ópticas de Borosilicato e a Blenda Polimérica de PoAnis/TSA e Acetato de Celulose (OPTODO1).

O arranjo com dois cabos de fibra única de plástico usou o filme de PoAnis/TSA apoiada sobre polietileno de alta densidade. Este é denominado **Optodo 2**. A Figura 2.5.2 ilustra a construção deste optodo.





**Figura 2.5.2 :** Representação esquemática do optodo construído com o Arranjo de Dois Cabos de Fibra Única e a PoAnis/TSA apoiada sobre Polietileno ou OPTODO 2.

Na construção de ambos os optodos, os filmes sensores foram presos mecanicamente nas extremidades dos arranjos de fibras ópticas com a ajuda de fita teflon<sup>®</sup> e araldite<sup>®</sup>.

## 2.6. Obtenção do sinal analítico

O sinal analítico foi medido com a ajuda da instrumentação descrita no item 2.2.

O comprimento de onda usado para as medidas do sinal foi de 501 nm. Os espectros de reflectância difusa foram registrados na faixa de 350 a 650 nm, a uma velocidade de 200 nm/minuto.

Previamente à medida, o optodo foi imerso na solução tampão a ser testada, durante 20 a 30 minutos, com a finalidade de estabilizar o sensor, atingindo-se um valor de pH constante. O sinal obtido, corresponde à reflectância difusa para um dado valor de pH, foi usado na construção das curvas analíticas.

Um pH-metro, equipado com um eletrodo de vidro combinado, foi usado para confirmar o pH da solução, depois de realizada cada medida com o optodo.

## **CAPÍTULO 3**

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Estudos preliminares : Testes de reconhecimento da PoAnis

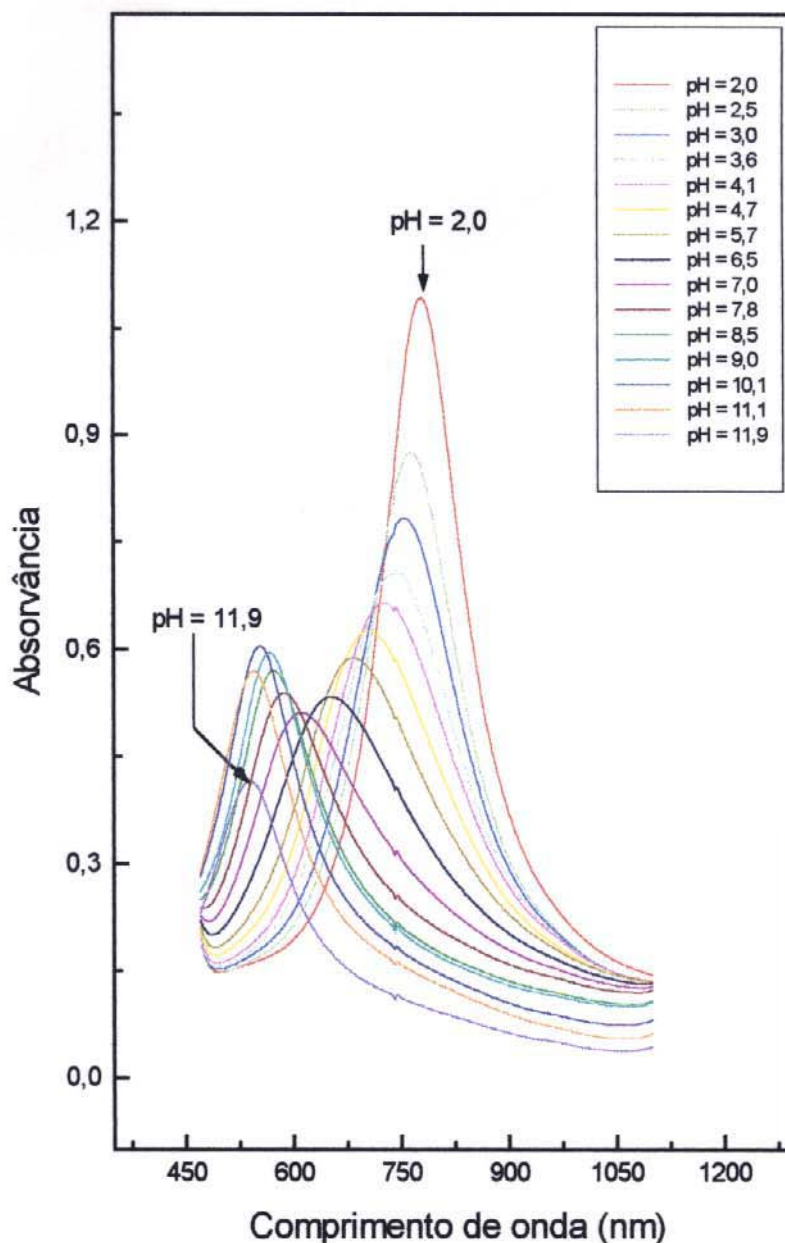
##### 3.1.1 Estudos espectrofotométricos da PoAnis em solução

Uma vez estudadas as informações bibliográficas sobre as características do polímero condutor PoAnis {poli(*orto*-anisidina)}, foi necessário, no princípio da pesquisa, realizar alguns estudos preliminares. Estas experiências visaram o conhecimento do comportamento do polímero solúvel em soluções aquosas com vários valores de pH, para se ter certeza de que o uso da PoAnis na construção de um optodo para medidas de pH seria possível.

Assim, o primeiro estudo feito consistiu em medir os espectros de absorvância da PoAnis em soluções aquosas com diferentes valores de pH, para verificar as alterações no comprimento de onda de máxima absorção com a variação do pH do meio. Para a realização deste teste foram usadas as soluções aquosas de 100 mg/L de PoAnis/HCl com diferentes valores de pH, preparadas como foi indicado em 2.1.3.2. A Figura 3.1.1 ilustra o perfil dos espectros de absorvância para vários valores pH.

Nos espectros apresentados na Figura 3.1.1, pode-se observar que existe uma grande variação do comprimento de onda de máxima absorvância (quase 250 nm) para os valores de pH. Esta observação indicou a possibilidade da utilização deste polímero como fase sensora de um optodo para medidas de pH.

Outro resultado importante obtido quando são analisados os espectros da Figura 3.1.1, é a variação da absortividade molar do polímero conforme muda o pH. Isto indica que para cada valor de pH o polímero apresenta uma estrutura diferente, isto é, o polímero apresenta estruturas intermediárias entre a ácida {sal esmeraldina (página 45)} e a básica (base esmeraldina (página 45)), tal como foi descrito no item 1.3.2.2.



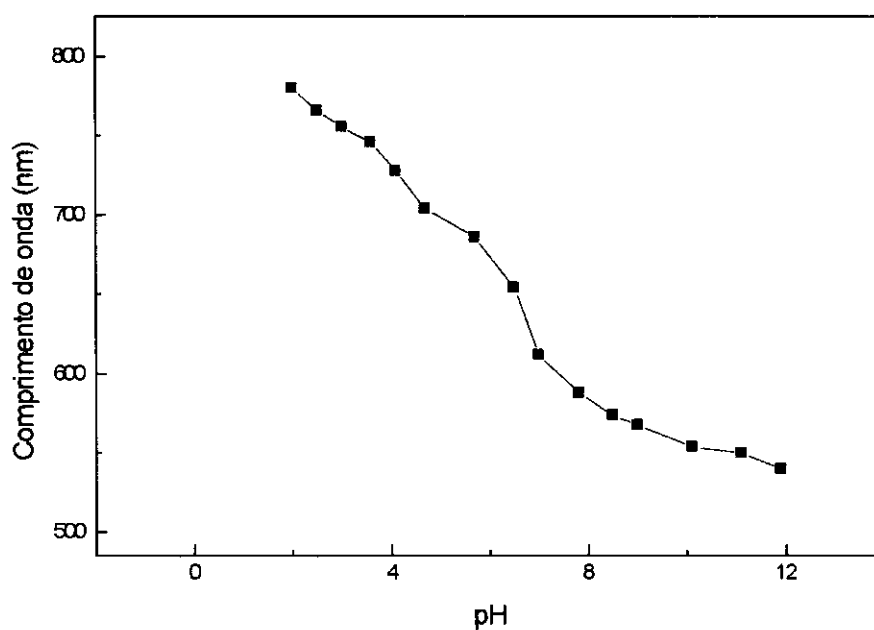
**Figura 3.1.1. : Espectros de absorvância da solução de PoAnis/HCl, obtidos em diferentes valores de pH.**

Observou-se, também, que estas soluções aquosas de PoAnis/HCl mudavam de cor reversível e rapidamente. Elas apresentavam colorações entre verde (em meio ácido) e violeta (em meio básico), passando por cores intermediárias, entre elas turquesa e azul. A Tabela 3.1.1, indica o comprimento de onda de máxima absorção correspondente a vários valores de pH.

**Tabela 3.1.1 :** Valores do comprimento de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorção com o pH de soluções aquosas de 100 mg/L de PoAnis/HCl.

| pH   | $\lambda$ (nm) |
|------|----------------|
| 2,0  | 780            |
| 2,5  | 766            |
| 3,0  | 756            |
| 3,6  | 746            |
| 4,1  | 728            |
| 4,7  | 704            |
| 5,7  | 686            |
| 6,5  | 654            |
| 7,0  | 612            |
| 7,8  | 588            |
| 8,5  | 574            |
| 9,0  | 568            |
| 10,1 | 554            |
| 11,1 | 546            |
| 11,9 | 540            |

Os dados apresentados na Tabela 3.1.1, serviram para obter a primeira informação importante no que diz respeito à performance deste polímero como indicador de pH. A Figura 3.1.2 mostra a curva correspondente.



**Figura 3.1.2.** Variação do comprimento de onda de máxima absorção com o pH, de uma solução de PoAnis/HCl de 100 mg/L.

A Figura 3.1.2 mostra que a PoAnis pode servir como fase sensora na construção de um optodo para pH, pois ela apresentou, em solução, variação de cor numa faixa de 10 unidades de pH.

### 3.1.2 Imobilização da PoAnis/TSA

Para a construção do optodo para medidas de pH, fez-se um estudo sobre as condições nas quais a PoAnis/TSA seria colocada no arranjo de fibras ópticas a ser usado. Para isto, testes iniciais foram feitos, visando o uso da PoAnis/TSA sem a necessidade de ser imobilizada em matriz nenhuma, tal que se pudesse aproveitar sua insolubilidade em meio aquoso. Entretanto, não foi possível usar a PoAnis/TSA em seu estado natural porque a sua aderência nas fibras ópticas foi muito pobre, uma vez que ela passava facilmente para a solução, quando o optodo foi testado no início da pesquisa. Tornou-se, então, necessário encontrar um suporte adequado para sua imobilização.

Várias tentativas foram feitas para imobilizar a PoAnis/TSA. Para a imobilização, levou-se em consideração a obtenção de filmes com boas características mecânicas (aderência do polímero ao suporte e fácil manuseio), e químicas (estabilidade ao ambiente, troca de cor rápida e durabilidade).

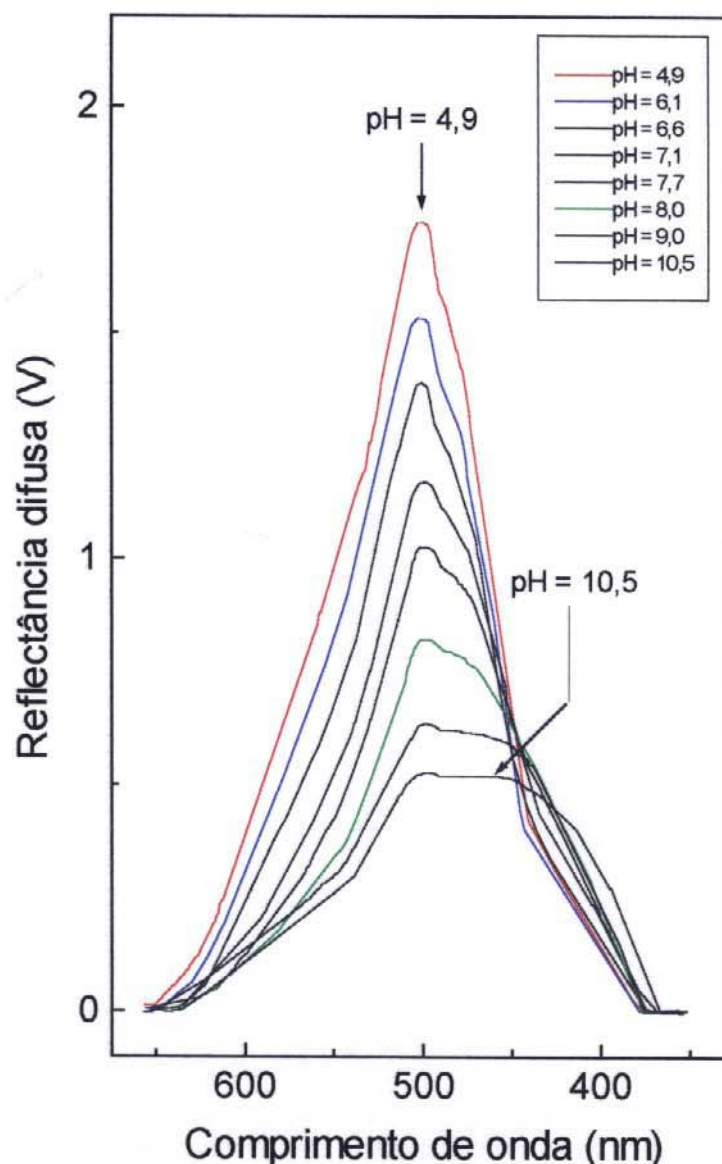
Obteve-se os melhores resultados quando a PoAnis/TSA foi imobilizada na forma de uma blenda polimérica com Acetato de Celulose, cujo procedimento de obtenção foi explicado no item 2.3.1. Esta blenda foi colocada diretamente sobre a extremidade do feixe de fibras ópticas para a construção do Optodo para pH (*Optodo 1*), como é mostrado na figura 2.5.1 (página 64).



### 3.2. Optodo de feixe bifurcado de fibras ópticas usando uma blenda polimérica como fase sensora ao pH: OPTODO-1

#### 3.2.1 Espectros de reflectância difusa

Um conjunto típico de espectros experimentais de reflectância difusa correspondentes a este optodo é mostrado na Figura 3.2.1.



**Figura 3.2.1.** Espectros Experimentais Típicos, de Reflectância Difusa do Optodo 1.

Na Figura 3.2.1, são mostrados os espectros obtidos quando o optodo foi testado em soluções tampão de força iônica 0,15 mol/L, ajustada com o sal

NaCl. Os perfis dos espectros obtidos quando o optodo foi mergulhado em soluções tampão com outras forças iônicas, ajustada com outros sais, foram muito semelhantes .

Como pode ser observado, o optodo apresenta espectros com bandas largas, as quais mudam seu perfil e o valor da intensidade de reflectância difusa, com diferentes valores de pH.

O comprimento de onda de 501 nm foi o escolhido para medir o sinal analítico, porque foi onde se conseguiu maior diferença da reflectância para valores extremos de pH. O comprimento de onda de máxima reflectância para o pH 4,9 foi de 501 nm e o comprimento de onda de máxima reflectância para o pH 10,5 foi de 497 nm. Abaixo de pH 4,9 e acima de pH 10,5 os espectros de reflectância difusa se mostram iguais, indicando por tanto idêntica resposta.

### 3.2.2 Curvas analíticas

As curvas analíticas para este optodo foram obtidas plotando-se a reflectância normalizada,  $R_N^{[63]}$ , como função do pH, para um dado conjunto de soluções tampão.

Usou-se a reflectância normalizada, porque ela é uma reflectância relativa. A reflectância experimentalmente medida varia para uma mesma solução tampão, quando as medidas são feitas em dias diferentes, por causa da instabilidade instrumental (por exemplo, por variações na tensão da rede elétrica, que resultam em variações na potência óptica da fonte, etc.) Vários trabalhos relatados na literatura usam a reflectância normalizada, que é definida como se indica na equação (3.2.1).

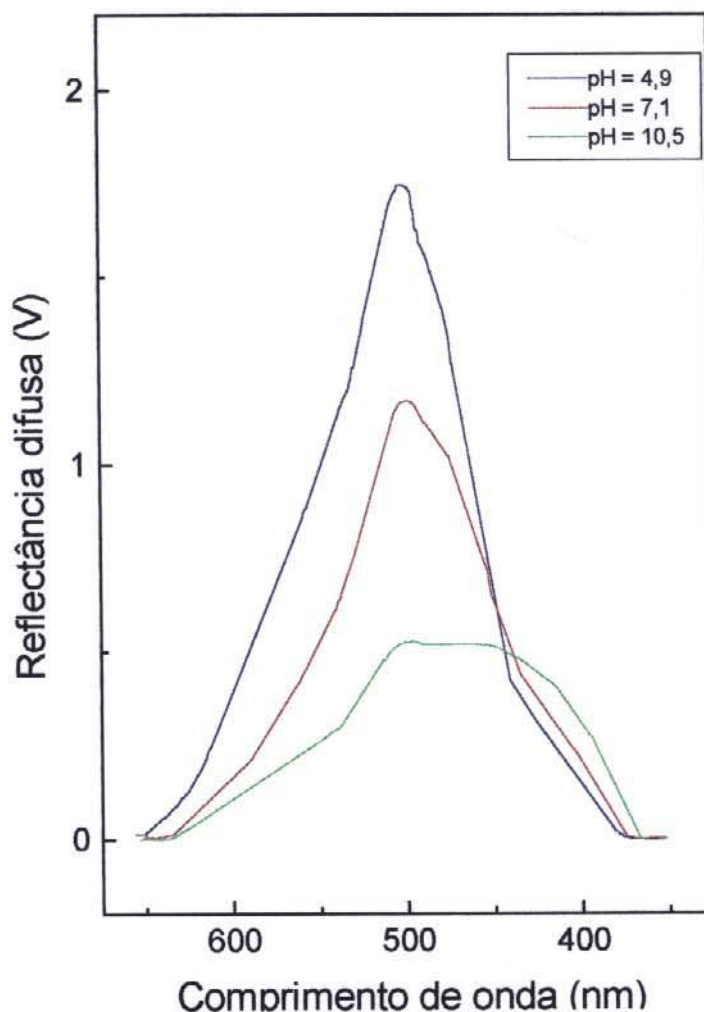
$$R_N = \frac{R_i - R_{\min}}{R_{\max} - R_{\min}} \quad (3.2.1)$$

Onde  $R_{\min}$ , é o menor valor da reflectância medida,  $R_{\max}$ , é o maior valor e  $R_i$ , é um valor medido para uma dada solução.

Assim, por exemplo, para os espectros mostrados na Figura 3.2.2, tem-se que a reflectância mínima,  $R_{\min}$ , a um comprimento de onda de 501 nm, é de 0,52 V; a reflectância máxima,  $R_{\max}$ , no mesmo comprimento de onda, é 1,74 V; para a solução com pH=7,1, obteve-se  $R_i = 1,17$  V, no mesmo comprimento de onda. Assim, a reflectância normalizada no comprimento de onda de 501 nm para  $R_i$  será:

$$R_{N(501 \text{ nm})} = \frac{1,17 - 0,52}{1,74 - 0,52} = 0,53 \quad (3.2.2)$$

É obvio que a  $R_{N(501 \text{ nm})}$  para a  $R_{\min} = 0,0$  ; e  $R_{N(501 \text{ nm})}$  para  $R_{\max} = 1,0$ .



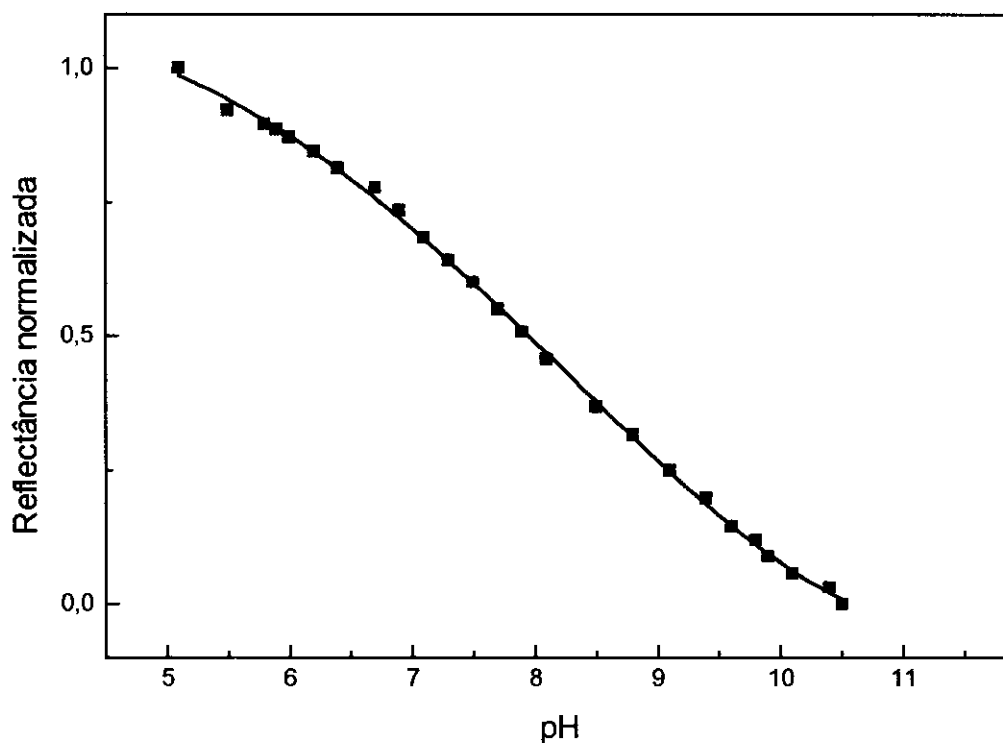
**Figura 3.2.2. : Espectros experimentalmente obtidos para o Optodo 1, usados no cálculo da reflectância normalizada.**

A finalidade das curvas analíticas é poder se obter informação sobre o valor do pH de alguma solução teste, conhecendo-se o valor da reflectância que foi medida para esta solução. Também, outros testes que forneçam informação sobre o desempenho do optodo podem ser realizados, tais como a faixa de resposta, o efeito da força iônica e do eletrólito suporte na resposta do optodo.

A Figura 3.2.3, mostra os dados experimentais para o Optodo 1 e a curva analítica obtida por meio de ajuste matemático.

Os dados experimentais correspondem a aqueles obtidos para a reflectância normalizada de um conjunto de soluções tampão, de força iônica

0,30 mol/L ajustada com o sal NaCl, abrangendo valores de pH 4,0 a 11,0. Neste caso, encontrou-se uma faixa de resposta entre valores de pH 4,9 a 10,5, a saber, 5,6 unidades de pH.



**Figura 3.2.3.** : Curva Analítica para o Optodo 1, usando um conjunto de soluções tampão de força iônica 0,30 mol/L, ajustada com NaCl.

Como se pode observar a curva analítica mostrada na Figura 3.2.3, apresenta-se com boa inclinação e suficientemente definida, para poder-se dizer que este optodo apresenta uma faixa de resposta próxima de 6 unidades de pH. Isto indica claramente uma faixa de resposta mais ampla que aquela relatada na literatura<sup>[48,49,50]</sup> para outros optodos, usando indicadores ácido-base comuns {aproximadamente 3 unidades de pH (  $pK_a \pm 1$  )}.

A curva que representou os dados experimentais da melhor maneira é representada pela equação (3.2.3) :

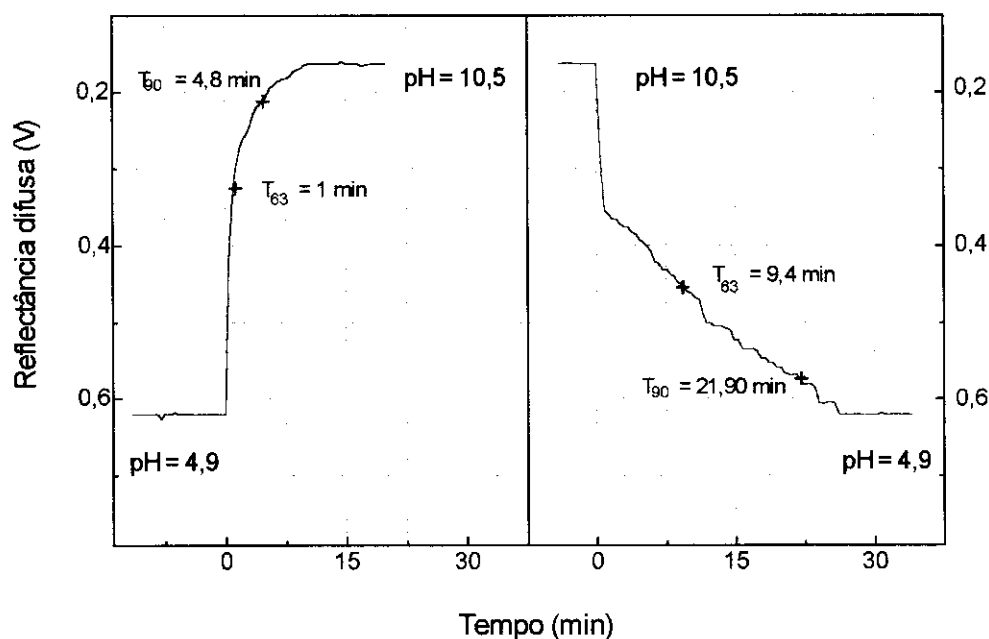
$$R_N = 1,2638 - 0,18308pH + 0,073671(pH)^2 - 0,012401(pH)^3 + 5,6777 \times 10^{-4}(pH)^4 \quad (3.2.3)$$

Sendo que ela ajusta os dados experimentais com um coeficiente de correlação de 0,9996 e com um desvio padrão médio de 0,01 unidades de pH.

### 3.2.3 Tempo de resposta e reversibilidade

#### 3.2.3.1 Tempo de resposta

A Figura 3.2.4 mostra o perfil da resposta do optodo para dois valores extremos de pH, indicando as mudanças no sinal de 63% e 90%.



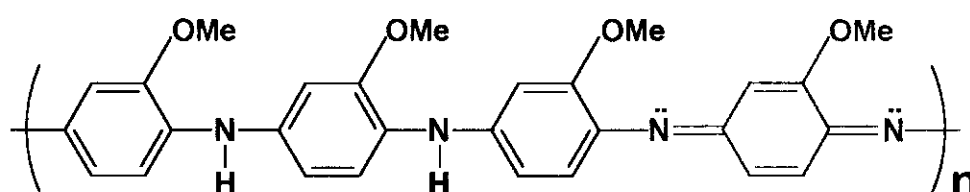
**Figura 3.2.4.** : Perfil da resposta do optodo 1 com a variação do pH, indicando mudanças desde pH ácido para básico ; assim como mudanças desde pH básico para ácido.

Os valores para o tempo de resposta deste optodo, mostrados a seguir na Tabela 3.2.1, foram obtidos a partir de uma média de 8 gráficos semelhantes ao mostrado na Figura 3.2.4. A Tabela 3.2.1 mostra o tempo de resposta para o optodo quando a variação parte de um pH ácido para um pH básico, assim como a variação desde um pH básico para um pH ácido. A média da estimativa dos desvios padrões obtidos foi da ordem de 15%. Nesta Tabela,  $pH_i$  e  $pH_f$  são os valores de pH inicial e pH final, respectivamente.

**Tabela 3.2.1.** Tempos de resposta do optodo 1 para variações no sinal (S) de 63% e 90%.

| %S  | pH <sub>i</sub> - pH <sub>f</sub> | Tempo (min) |
|-----|-----------------------------------|-------------|
| 63% | 2,5-10,5                          | 1,0         |
|     | 10,5-2,5                          | 9,3         |
| 90% | 2,5-10,5                          | 4,8         |
|     | 10,5-2,5                          | 22          |

Como pode ser observado na Tabela 3.2.1 o tempo de resposta quando  $\text{pH}_i - \text{pH}_f > 0$  foi maior que o tempo de resposta quando  $\text{pH}_i - \text{pH}_f < 0$ . Um tempo de resposta mais lento para a mudança de pH básico para ácido pode ser explicado baseando-se na estrutura da PoAnis; ou seja, quando  $\text{pH}_i > \text{pH}_f$  a PoAnis está em sua forma básica; como:



A protonação desta forma da PoAnis envolve um rearranjo estrutural de difícil realização, pois dois elétrons originalmente com spins emparelhados na dupla ligação dos anéis QUINÔNICOS, são convertidos a dois elétrons com spins desemparelhados, tal como foi mostrado na estrutura apresentada na fórmula (IV) da página 45. Esta conversão aparentemente gera o incremento do tempo de resposta para a transição de meio básico para ácido.

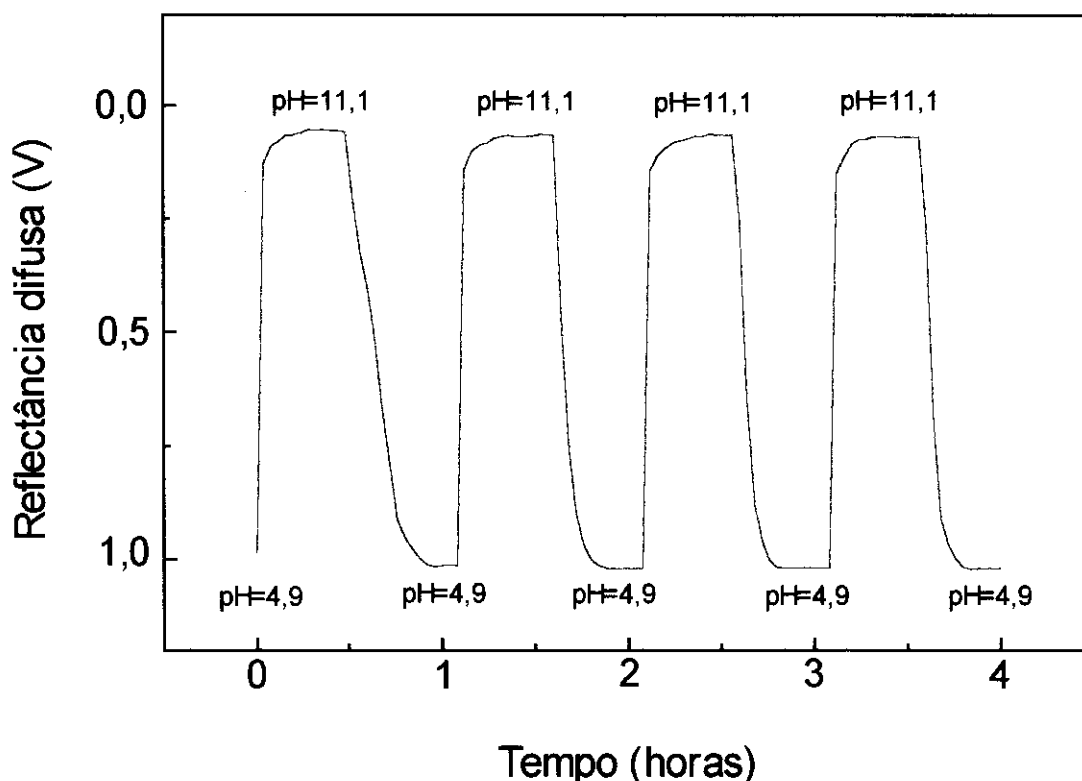


### 3.2.3.2 Reversibilidade

No que diz respeito à reversibilidade, a Figura 3.2.5 ilustra claramente que o optodo construído usando a PoAnis/TSA imobilizada em acetato de celulose apresenta uma resposta dinâmica.

Embora o tempo de resposta para cumprir completamente cada ciclo *ácido-básico-ácido* demorou em média 40 minutos, este tempo poderá ser diminuído se forem usados filmes mais finos ou mudando-se o tipo de imobilização da PoAnis/TSA, para deixá-la mais “livre”.

Na blenda a PoAnis/TSA encontra-se “dentro” de uma matriz polimérica, o que gera uma barreira entre a solução contendo os íons hidrogênio e a PoAnis. Acredita-se que um fator que contribui para o tempo de resposta seja a velocidade de difusão do solvente e dos íons através do filme sensor, o que está intimamente ligado à espessura do filme e o tipo de imobilização do indicador.



**Figura 3.2.5. : Perfil da Reversibilidade do Optodo 1**

### 3.2.4 Repetibilidade

Para avaliar a repetibilidade das medidas de pH do Optodo construído, foi feito um experimento que consistiu em retirar o optodo de solução ácida e mergulhá-lo em solução de pH 11,1; registrar a reflectância difusa correspondente e depois mergulhar o optodo em solução ácida de pH 4,9 para retornar à condição inicial (ácida). Este procedimento foi repetido várias vezes consecutivamente, e também feito em datas diferentes. A Tabela 3.2.2 mostra os valores obtidos.

**Tabela 3.2.2.** : Dados de pH obtidos com o Optodo 1 correspondentes a uma solução tampão de pH 11,1.

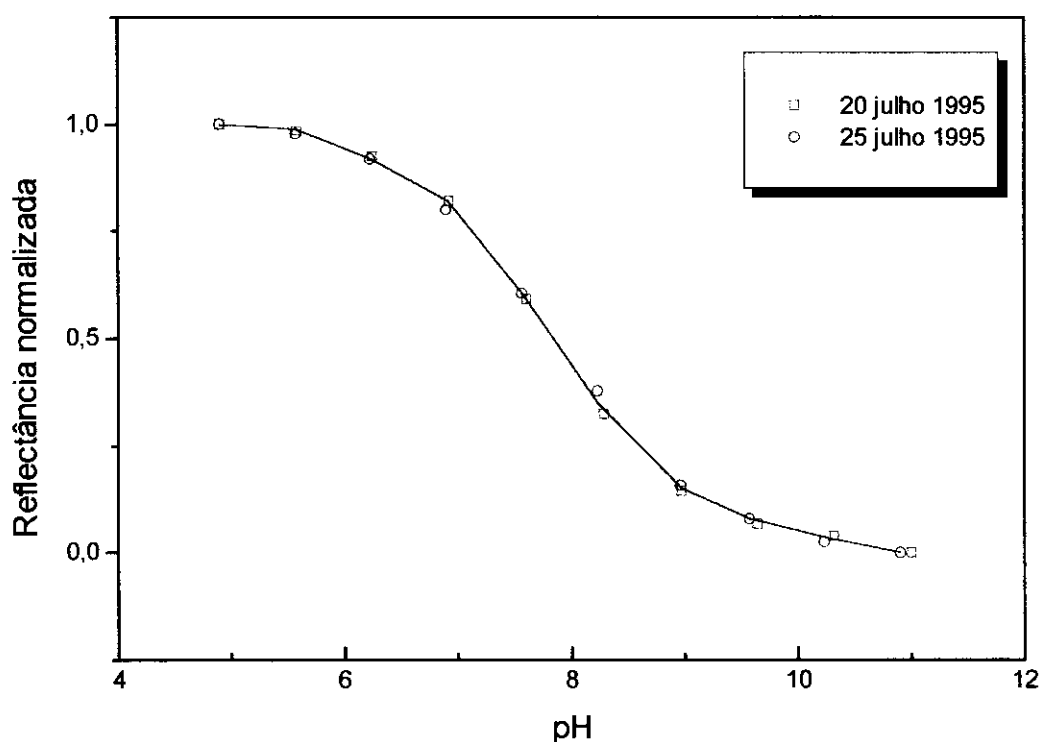
| Nº<br>medida | pH            |             |
|--------------|---------------|-------------|
|              | 07 agost 1995 | 09 set 1995 |
|              |               |             |
| 01           | 11,07         | 11,06       |
| 02           | 11,09         | 11,08       |
| 03           | 11,09         | 11,06       |
| 04           | 11,09         | 11,08       |
| 05           | 11,09         | 11,06       |
| 06           | 11,09         | 11,06       |
| 07           | 11,09         | 11,06       |
| 08           | 11,07         | -----       |
| 09           | 11,07         | -----       |

Os dados apresentados nas duas colunas da Tabela 3.2.2, foram calculados individualmente usando a curva analítica para este optodo. Os

dados apresentados na Tabela 3.2.2, foram obtidos nas mesmas condições de força iônica, eletrólito suporte, e parâmetros instrumentais.

A estimativa do desvio padrão dos dados mostrados na Tabela 3.2.2, foi de  $\pm 0,01$  unidades de pH, para o pH testado, neste caso 11,1.

Para verificar como o perfil das curvas analíticas do optodo mudava com o passar do tempo foram feitos dois conjuntos de medidas, com intervalo de 5 dias. Os resultados são mostrados a seguir na Figura 3.2.6.

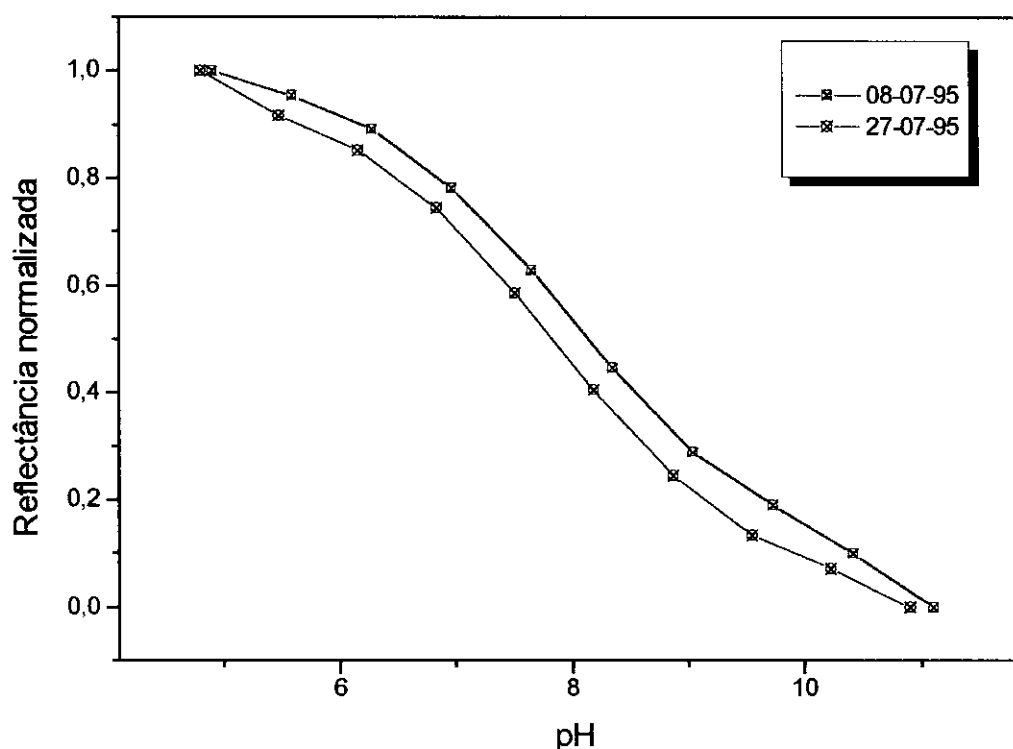


**Figura 3.2.6.** : Curvas analíticas para o Optodo 1 obtidas no estudo da repetibilidade, usando um conjunto de soluções tampão de força iônica 0,15 mol/L ajustada com NaCl.

Os dois conjuntos de dados mostrados na Figura 3.2.6 indicam que por um período de 5 dias consecutivos a resposta do sensor se manteve praticamente constante. Isto significa que para a aplicação real deste sensor uma única calibração pode ser feita num intervalo de tempo de 5 dias.

A Figura 3.2.7. mostra as curvas analíticas plotadas com dois conjuntos de dados obtidos num intervalo de tempo de quase 20 dias, indicando

claramente uma variação na resposta do optodo, mas mantendo-se o perfil da curva constante.



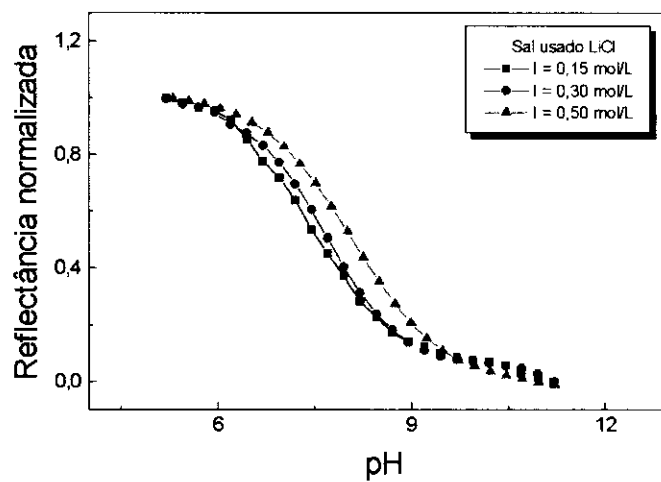
**Figura 3.2.7. :** Curvas analíticas do Optodo 1 obtidas num intervalo de tempo 20 dias

### 3.2.5 Efeito da força iônica e do eletrólito suporte

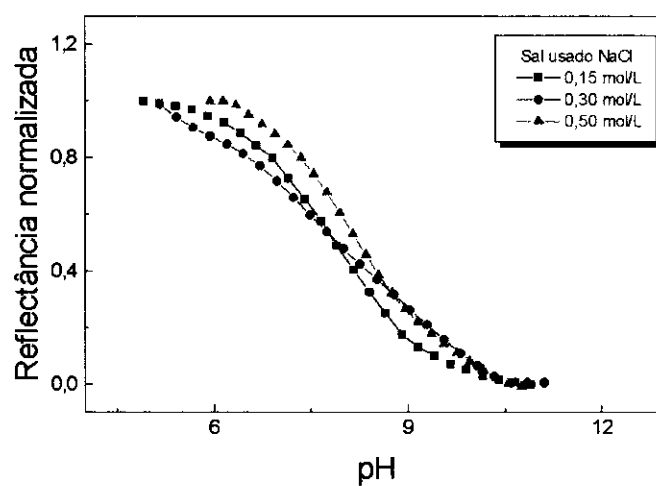
Para determinar como a resposta do Optodo 1 mudava com a variação da força iônica e do eletrólito suporte usado no ajuste da força iônica, o optodo foi testado em soluções de forças iônicas 0,15; 0,30 e 0,50 mol/L, ajustadas independentemente com sais de LiCl, NaCl e NaClO<sub>4</sub>. As respostas do optodo para as mudanças de pH em função da força iônica, para cada um dos sais mencionados anteriormente, são mostradas nas curvas analíticas da Figura 3.2.8.

As curvas analíticas mostradas na Figura 3.2.8 (a) indicam que quando o sal LiCl foi usado para o ajuste da força iônica na faixa de 0,15 a 0,30 mol/L, o Optodo 1 apresentou resposta semelhante. No entanto, quando a força iônica foi 0,50 mol/L a resposta do optodo se diferenciou daquela obtida com as outras duas forças iônicas estudadas.

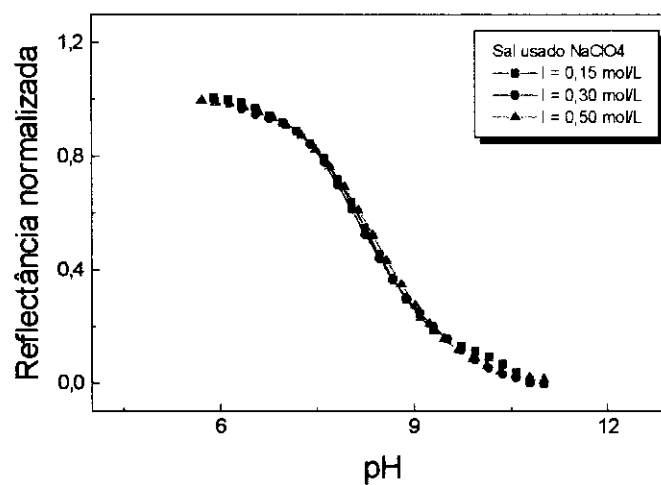
(a)



(b)



(c)



**Figura 3.2.8.** : Respostas do Optodo para pH como função da força iônica ( $I$ ) e do eletrólito suporte usado para o ajuste da força iônica.

As curvas analíticas mostradas na Figura 3.2.8 (b), mostram que existe uma influência muito grande da força iônica na resposta do optodo. Também observa-se que quando o optodo foi testado com um conjunto de soluções tampão de força iônica 0,30 mol/L ajustada com NaCl, a curva de calibração é inclinada e aguda, com um perfil diferente do observado (sigmoidal). Nesta condição a faixa de medidas do optodo foi mais definida (6 unidades de pH) do que nas outras curvas analíticas obtidas.

Quando são analisadas as curvas analíticas mostradas na Figura 3.2.8 (c), quando a força iônica foi ajustada com o  $\text{NaClO}_4$ , pode-se observar que a resposta do optodo muda muito pouco, na faixa de forças iônicas de 0,15 a 0,50 mol/L. Isto é um fato vantajoso, pois na aplicação do optodo em amostras reais e de origem conhecida, resultados confiáveis podem ser obtidos colocando-se este sal na solução testada, de modo que a força iônica resultante esteja na faixa relatada (0,15 - 0,50 mol/L).

Os resultados obtidos neste estudo indicam três aspectos importantes do comportamento do optodo que usa a PoAnis/TSA com indicador sensível ao pH:

(i) O perfil da mudança da reflectância (cor) do polímero com o pH dependerá da estrutura que a PoAnis/TSA apresente num dado meio circundante.

(ii) O efeito do par iônico na estrutura do polímero depende do raio hidrodinâmico dos íons<sup>[161]</sup>, isto é, aquele raio efetivo de um íon em solução, tomando em consideração todas as moléculas de água distribuídas na esfera de hidratação do íon. Pequenos íons possuem campos elétricos mais fortes do que os íons maiores, desde que o campo elétrico na superfície de uma esfera de raio  $r$  é proporcional a  $ze/r^2$  sendo  $z$  a carga do íon e  $e=1,602 \times 10^{-19}$  C. Assim, um íon com raio iônico pequeno possuirá um raio hidrodinâmico maior, porque ele arrastará muitas moléculas de solvente, quando o íon migra através da solução.

O efeito do par iônico pode ser confirmado ao serem comparadas as curvas obtidas em 3.2.8(a) com as curvas obtidas em 3.2.8(b). Quando o sal

de LiCl foi usado, os perfis das curvas obtidas apresentaram-se mais semelhantes, (perfil sigmoidal). Isto acontece porque o raio hidrodinâmico do  $\text{Li}^{+1}$  é maior do que o raio de hidratação do  $\text{Na}^{+1}$ .

(iii) Quanto maior o raio iônico, menor será o efeito na estrutura apresentada pela PoAnis. Isto pode ser confirmado ao se comparar as curvas da figura 3.2.8(c), onde se usou o sal  $\text{NaClO}_4$ , com as curvas de 3.2.8(b) onde o sal NaCl foi usado. Observa-se uma grande influência do tamanho do ânion no perfil final das curvas analíticas.

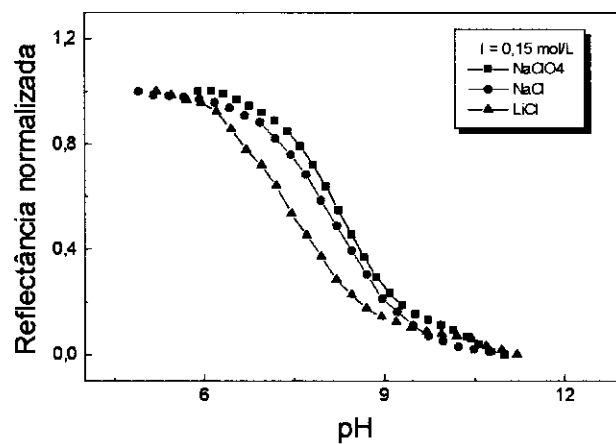
A explicação da pronunciada diferença dos perfis das curvas obtidas, quando a força iônica foi ajustada com o sal NaCl, baseia-se no raciocínio feito anteriormente, sobre a influência do par iônico nas estruturas da PoAnis. Neste caso soma-se a contribuição dos dois íons ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ ).

Na Figura 3.2.9 pode-se observar que as curvas analíticas para o optodo 1 apresentam perfis variados quando a natureza do eletrólito suporte muda. As mudanças no perfil da curva analítica dependem da concentração e da natureza dos íons na solução. Essas variações estão diretamente relacionadas à velocidade e eficiência da difusão dos íons através do filme sensor, gerando em consequência variações nas estruturas da PoAnis. Isto pode ser confirmado com a análise qualitativa do perfil das curvas analíticas mostradas nas Figuras 3.2.8 e 3.2.9. Como nenhum estudo em relação às estruturas apresentadas pela PoAnis, foi feito, uma análise mais completa ainda requer pesquisa adicional.

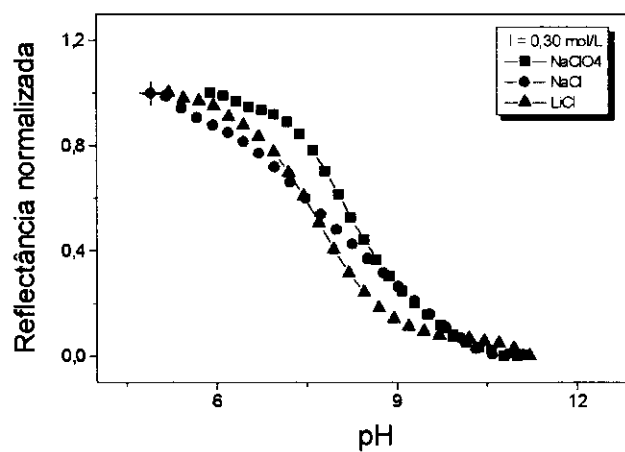
Um resultado interessante obtido neste estudo é observado quando são analisadas as curvas analíticas da figura 3.2.9 (c). O fato de o perfil de resposta do Optodo 1 ser muito parecido, quando foi mergulhado em soluções de força iônica 0,50 mol/L ajustada com os três sais, é muito vantajoso. Isto indica que quando o optodo for usado em amostras reais de origem conhecida, onde a força iônica seja aproximadamente 0,50 mol/L, os resultados obtidos para o valor de pH poderão ser satisfatórios usando-se qualquer uma das curvas de calibração mostradas na Figura 3.2.9(c).



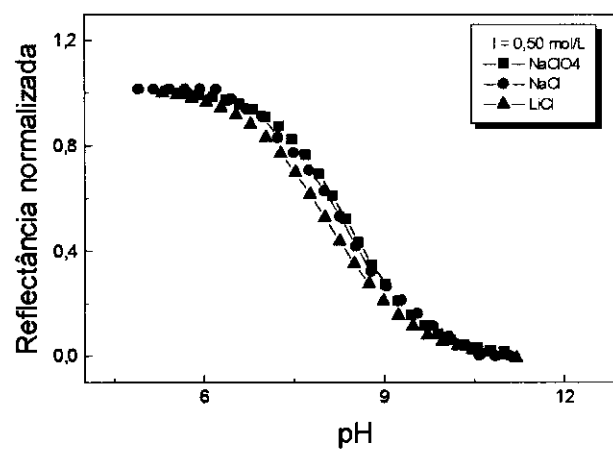
(a)



(b)



(c)



**Figura 3.2.9. :** Comparação do perfil obtido para as curvas analíticas, usando três diferentes eletrólitos suportes, para o ajuste da força iônica.

(a)  $I=0,15 \text{ mol/L}$ ; (b)  $I=0,30 \text{ mol/L}$ ; (c)  $I=0,50 \text{ mol/L}$ .

### 3.2.6 Tempo de vida e estabilidade

O optodo 1 foi testado em mais de 300 medidas de pH de soluções tampão, diariamente por intervalos de tempo de 45 dias e não apresentou mudança em suas características em geral, tais como os perfis dos espectros de reflectância difusa, e o perfil das curvas de calibração obtidas com soluções de diversas forças iônicas e eletrólitos suportes.

Quando o optodo não estava sendo usado ele foi estocado em água destilada, a qual deve ser mudada semanalmente para evitar a formação de fungos e o estrago da blenda polimérica. Quando o optodo não foi usado por intervalo de tempo mais longo, (mais de um mes), ele foi "reativado", deixando-o numa solução de HCl 0,2 mol/L durante a noite anterior ao seu uso.

O optodo ainda encontra-se em uso, sendo que desde sua construção até a presente data ele possui um período de vida de mais de 09 meses.

### 3.3. Optodo com dois cabos de fibra óptica única e filme de PoAnis/TSA apoiada sobre polietileno de alta densidade: OPTODO-2

Mesmo tendo-se obtido um resultado satisfatório para a faixa de resposta no desenvolvimento do Optodo 1, em relação a outros optodos que usam indicadores colorimétricos clássicos, este resultado não era o esperado. De acordo com os primeiros testes feitos para comprovar a grandeza da variação do comprimento de onda de máxima absorção (cor) da PoAnis em solução, com o pH, a faixa de resposta foi de 10 unidades de pH. Este fato pode ser explicado provavelmente como consequência da imobilização da PoAnis/TSA no optodo 1, que foi efetuada dentro de uma matriz polimérica. Como é conhecido<sup>[47,50,56,162,163]</sup>, a imobilização deste tipo muda as propriedades do indicador afetando principalmente suas características espectrais. Isto pode ser verificado comparando-se os resultados mostrados no item 3.1.1 com aqueles apresentados no item 3.2.1. Esta comparação é mostrada na Tabela 3.3.1.

**Tabela 3.3.1** : Características da PoAnis em solução e imobilizada, para meios representativos de pH.

| PoAnis | Dopada com HCl em solução aquosa | Dopada com TSA imobilizada em<br>Acetato de Celulose |
|--------|----------------------------------|------------------------------------------------------|
|        | Absorvância máxima (nm)          | Reflectância máxima (nm)                             |
| ácido  | 780                              | 501                                                  |
| neutro | 612                              | 500                                                  |
| básico | 540                              | 498                                                  |

Assim, pensou-se em construir um optodo onde a PoAnis pudesse estar mais “livre” e não dentro de alguma matriz polimérica.

Para isto foram feitos estudos de suportes sobre os quais um fino filme de PoAnis/TSA foi apoiado, de modo que a PoAnis/TSA pudesse ser usada sem estar imobilizada em alguma matriz, e assim se comportar como se estivesse em solução.

Foram testados vários suportes para apoiar a PoAnis/TSA, incluindo acrílico, vidro e diversos tipos de plásticos. A escolha do suporte também levou em consideração uma boa aderência do polímero ao suporte, estabilidade do filme ao ambiente, troca de cor rápida, fácil manuseio e flexibilidade.

Foi também determinada a quantidade adequada de PoAnis/TSA que deveria ser colocada no suporte para que ela permanecesse permanentemente aderida.

Obteve-se o melhor resultado quando uma fina camada de PoAnis/TSA foi apoiada sobre pedaços de polietileno de alta densidade.

Uma vez encontrado o suporte adequado ele foi usado no arranjo de feixe bifurcado de fibras, usado no Optodo 1. Procedendo-se à realização dos testes, verificou-se que este arranjo bifurcado era muito sensível à *reflectância especular*, originada pelo suporte onde a PoAnis/TSA foi apoiada. O suporte é uma película de polietileno de alta densidade, que embora opaco ao olho humano, não o é para a instrumentação, que detecta facilmente este sinal espúrio, mascarando o sinal de reflectância difusa do polímero sensor, a PoAnis.

Buscou-se, então, outro arranjo de fibras ópticas<sup>[66]</sup> menos sensível a este tipo de interferência, que de acordo com nossa experiência foi o ***arranjo com dois cabos de fibra óptica única***.

Foi assim que para testar a possibilidade de ampliar a faixa de resposta do optodo para pH usando a PoAnis/TSA, foi construído um segundo optodo, ***Optodo 2***. Este foi baseado no arranjo de dois cabos de fibra óptica única e um pedaço de polietileno de alta densidade, sobre o qual o filme de PoAnis/TSA foi apoiado. As características e o desempenho do Optodo 2 são discutidas a seguir.

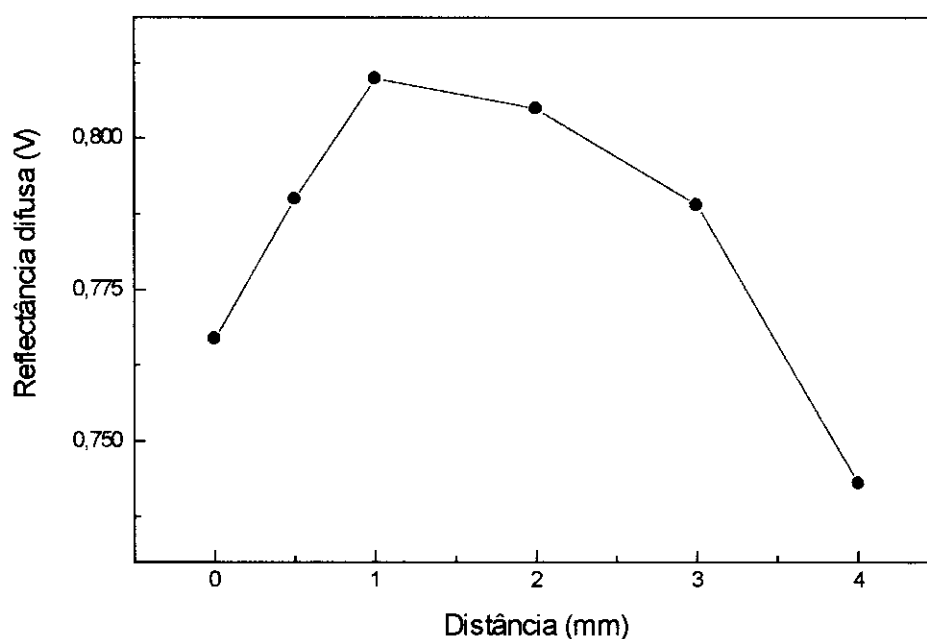
### 3.3.1 Características do arranjo com dois cabos de fibra óptica única

Quando este arranjo foi testado na construção do Optodo 2, observou-se que ele apresentava algumas características que estavam ligadas diretamente à performance do optodo.

Encontrou-se que o sinal obtido usando este arranjo de fibras ópticas foi muito dependente de dois parâmetros principais, ou seja, a distância de separação entre a superfície refletora e as fibras ópticas, e o ângulo formado entre os dois cabos de fibra óptica.

#### 3.3.1.1 Distância de separação entre a superfície refletora e as fibras ópticas

Como pode ser observado na Figura 3.3.1, existe um valor da distância entre o filme sensor, (PoAnis/TSA apoiada sobre polietileno de alta densidade), e os cabos de fibra óptica onde o valor da reflectância atingida é máxima. Sendo que do valor deste parâmetro dependerá, em parte, o valor da intensidade do sinal obtido durante a realização das medidas.



**Figura 3.3.1.** : Influência da distância de separação entre as fibras ópticas e a superfície refletora, no arranjo com dois cabos de fibra única.

Este parâmetro foi determinado experimentalmente, sendo o melhor resultado obtido quando a distância de separação entre o pedaço de polietileno e os dois cabos de fibra óptica foi de 1,0 mm, tal como é mostrado na Tabela 3.3.2.

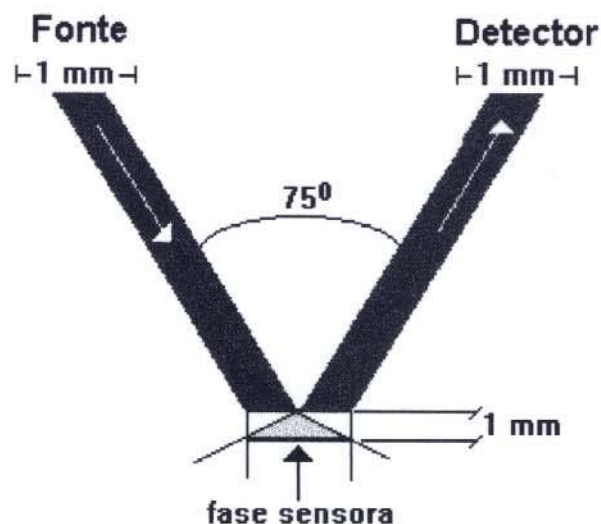
**Tabela 3.3.2 :** Influência da distância de separação entre o filme refletor e as fibras ópticas.

| Distância (mm) | Intensidade de reflectância (Volts) |
|----------------|-------------------------------------|
| 0,0            | 0,767*                              |
| 0,5            | 0,790*                              |
| 1,0            | 0,810*                              |
| 2,0            | 0,805*                              |
| 3,0            | 0,789*                              |
| 4,0            | 0,743*                              |

(\*) Estes dados correspondem a uma média de três medidas

### 3.3.1.2 Ângulo formado entre os dois cabos de fibra óptica

Este parâmetro está intimamente ligado ao valor da abertura numérica da fibra óptica, como é mostrado no desenho explicativo ilustrado na Figura 3.3.2.



**Figura 3.3.2.** : Posicionamento dos cabos de fibra óptica, indicando os parâmetros experimentalmente determinados para a obtenção do melhor sinal.

Na Figura 3.3.2 pode ser observado que existe uma região onde os cones de aceitação das duas fibras coincidem, (em cinza). Obteve-se maior intensidade no sinal de reflectância quando a superfície refletora foi colocada na posição onde o cone de aceitação da fibra que traz a luz da fonte **coincide** com o cone de aceitação da fibra que leva a luz até o detector.

Este parâmetro também foi definido experimentalmente, (Tabela 3.3.3.), após ser fixada a distância entre o filme refletor e as fibras.

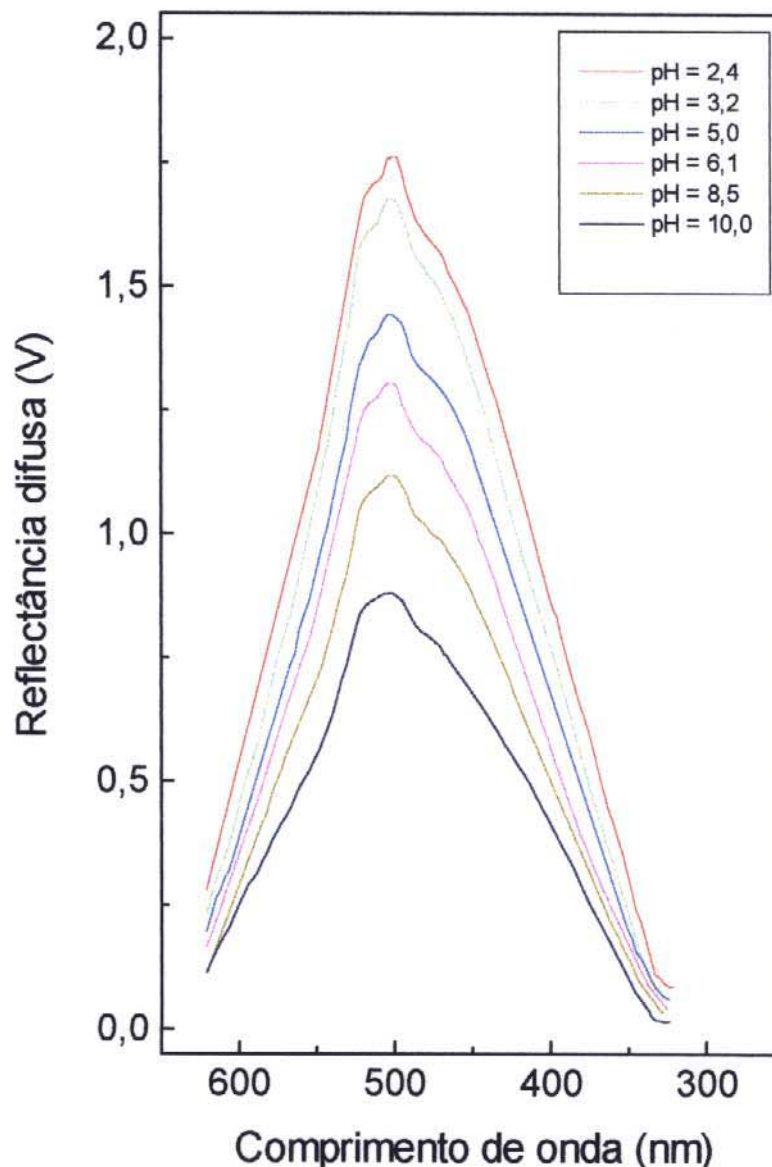
**Tabela 3.3.3.** : Influência do ângulo entre os dois cabos de fibra óptica

| Ângulo entre as<br>fibras ópticas | Intensidade de<br>reflectância (Volts) |
|-----------------------------------|----------------------------------------|
| 50°                               | 0,113*                                 |
| 65°                               | 0,557*                                 |
| 75°                               | 0,860*                                 |
| 80°                               | 0,765*                                 |

(\*) Estes dados correspondem a uma média de três medidas

### 3.3.2 Espectros de reflectância difusa

Um conjunto de espectros experimentais de reflectância, obtidos com o Optodo 2 é apresentado na Figura 3.3.3.



**Figura 3.3.3. :** Espectros Experimentais Típicos de reflectância difusa do Optodo 2.

Como pode ser visto os espectros de reflectância difusa deste optodo, apresentam bandas largas e perfis semelhantes.

Os perfis experimentais deste optodo diferenciam-se dos espectros obtidos com o Optodo 1 (item 3.2.1), provavelmente devido a:

(i) o material das fibras ópticas usado na construção dos optodos é diferente, ou seja, borosilicato (Optodo 1) e polimetilmetacrilato, (Optodo 2).



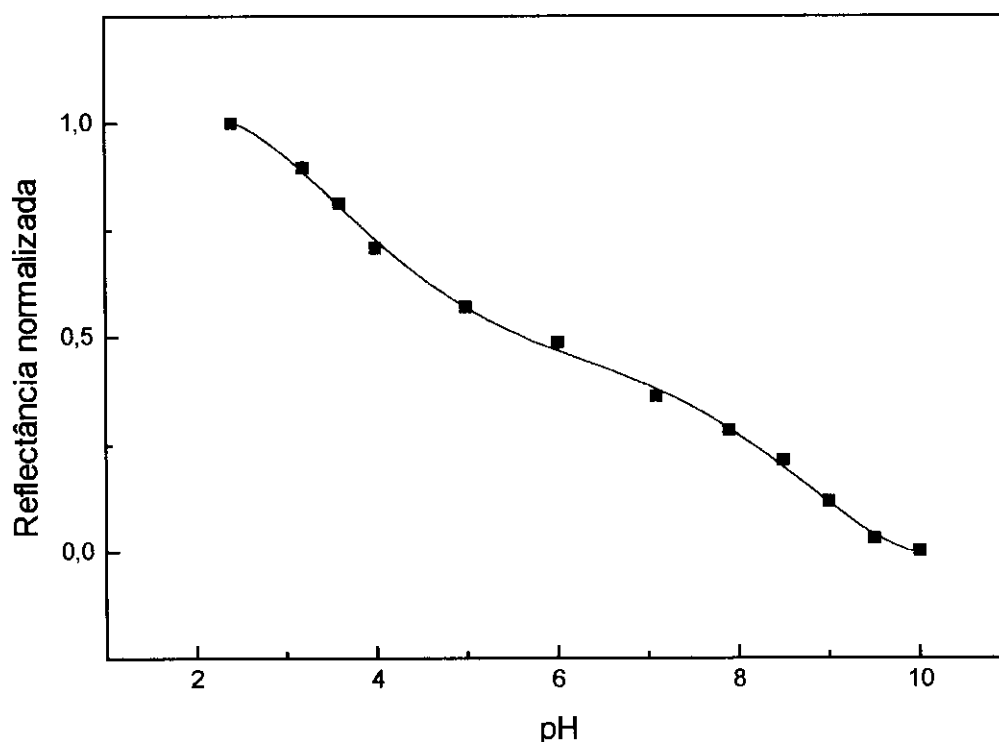
(ii) o arranjo de fibras ópticas foi com feixe bifurcado (Optodo 1) e dois cabos de fibra única (Optodo 2).

(iii) a imobilização do indicador sensível ao pH foi em forma de blenda com acetato de celulose (Optodo 1) e foi apoiado sobre película de polietileno de alta densidade (Optodo 2).

Para este conjunto de espectros verificou-se também que o comprimento de onda de máxima reflectância foi de 501 nm, o qual foi escolhido para medir o sinal analítico.

### 3.3.3 Curvas analíticas

A Figura 3.3.4 mostra o perfil da curva analítica experimentalmente obtida para o Optodo 2 em soluções tampão de força iônica 0,30 mol/L ajustada com o sal NaCl, pois foi nestas condições que o Optodo 1 apresentou uma resposta mais definida no que diz respeito à faixa de resposta do Optodo. A Figura 3.3.4 também apresenta o correspondente ajuste matemático dos dados experimentais.



**Figura 3.3.4.** : *Dados Analíticos, e curva resultante do ajuste matemático, para o Optodo 2.*

A curva experimental ajustou-se matematicamente da melhor maneira segundo a equação (3.3.1), com um coeficiente de correlação de 0,9994 e com um desvio padrão médio de 0,02 unidades de pH:

$$R_N = -0,64290 + 2,0426\text{pH} - 0,88190(\text{pH})^2 + 0,16265(\text{pH})^3 - \\ - 0,013888(\text{pH})^4 + 4,4632 \times 10^{-4}(\text{pH})^5 \quad (3.3.1)$$

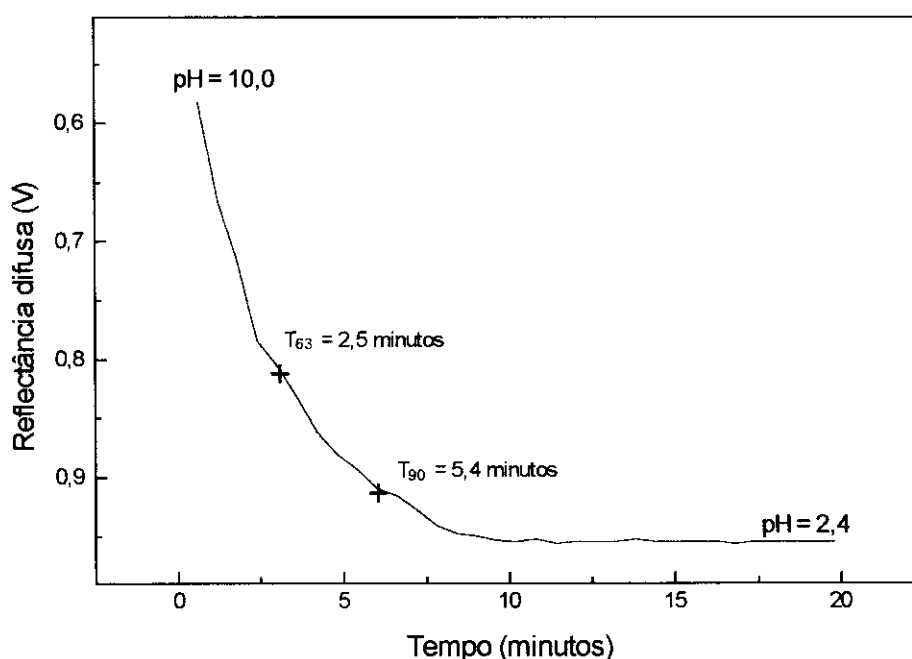
Como pode ser observado na Figura 3.3.4, o perfil desta curva analítica indica claramente a existência de mais de uma estrutura para a PoAnis, tal como foi observado também na curva da Figura 3.1.2, onde a PoAnis foi estudada em solução. Isto pode ser observado pelos pontos de inflexão que apresentam ambas as curvas, apesar de que na curva da Figura 3.3.4 eles diminuem provavelmente devido à influência do suporte polimérico<sup>[160,161]</sup> sobre o qual a PoAnis foi apoiada.

A existência de mais de uma estrutura é esperada pois, devido a sua natureza, a PoAnis apresenta várias possibilidades de equilíbrios ácido-base. Em consequência, o uso deste material levará a resposta não lineares, mas mesmo assim úteis, pois as curvas analíticas obtidas são suficientemente definidas. Pode-se dizer, que este polímero permite leituras de pH numa faixa maior que aquela relatada na literatura.

Como pode ser também observado a faixa de resposta do Optodo 2 é maior do que a obtida nas mesmas condições para o Optodo 1. A faixa de resposta do Optodo 2 foi de **8 unidades** de pH. Este fato experimental confirmou a hipótese de se poder ampliar a faixa de resposta do optodo sempre que a PoAnis/TSA esteja mais “livre”, como acontece em solução.

### 3.3.4 Tempo de resposta

Para ver se o tempo de resposta também era melhorado usando a PoAnis menos impedida, fez-se um teste variando-se o meio de básico para ácido, para comparação com o Optodo 1. A Figura 3.3.5 ilustra o perfil de resposta obtido. Note-se que no caso do uso da PoAnis/TSA imobilizada como uma blenda com acetato de celulose o tempo de resposta ( $T_{90}$ ) para uma transição de meio básico para ácido em média foi de 22 minutos.



**Figura 3.3.5 : Perfil da resposta do Optodo 2 com a variação do pH.**

Achou-se mais conveniente mostrar o perfil da transição básica para ácida, pois ela fornece mais claramente informação sobre a influência da imobilização do polímero. A curva apresentada na Figura 3.3.5, quando comparada com o perfil da resposta do optodo 1 (Figura 3.2.4.) para uma transição também de meio básico para ácido mostra que o tempo para atingir o pH ácido é menor que o tempo apresentado pelo Optodo 1. Isto pode ser explicado porque no Optodo 2 não existem “barreiras” entre o solvente e os íons da solução.

A Tabela 3.3.4, mostra os tempos de resposta para o Optodo 2, para as transições de meio ácido e básico e variações no sinal de 63% e 90%.

**Tabela 3.3.4 :** Tempos de resposta do Optodo 2 para variações no sinal (S) de 63% e 90%.

| %S  | pH <sub>i</sub> - pH <sub>f</sub> | Tempo (min) |
|-----|-----------------------------------|-------------|
| 63% | 2,4 - 10,0                        | 1,4         |
|     | 10,0 - 2,4                        | 2,5         |
| 90% | 2,4 - 10,0                        | 5,0         |
|     | 10,0-2,4                          | 5,4         |

Como pode ser observado nos dados da Tabela 3.3.4 o tempo de resposta para a transição de meio básico para ácido continua sendo maior que para a transição inversa, tal como era de se esperar. Um tempo de resposta mais lento para a transição básica para ácida pode ser explicado com base na estrutura do polímero condutor usado como indicador de pH neste trabalho.

### 3.3.5 Tempo de vida do sensor

Devido à simplicidade da “imobilização” da PoAnis/TSA sobre as películas de polietileno, o tempo de vida deste sensor não foi maior do que dois meses. Este tempo foi suficiente para se fazer os testes que originaram os resultados discutidos nos itens anteriores.

Lamentavelmente, após este optodo ter sido testado em aproximadamente 50 amostras a aderência do polímero diminuiu e ele se soltou do polietileno originando a perda deste optodo.

Quando outro optodo igual ao anterior foi construído encontrou-se um problema de reprodutibilidade dos dados obtidos em comparação com o

primeiro Optodo 2 construído. Isto aconteceu principalmente devido à grande dependência do sinal com a distância entre o filme sensor e as fibras ópticas (item 3.3.1.1.) e à pequena reprodutibilidade dos filmes de PoAnis sobre o polietileno. Este problema poderá eventualmente ser superado usando-se técnicas mais sofisticadas para preparação dos filmes de PoAnis/TSA sobre o polietileno: melhor metodologia para a fixação do filme sensor no arranjo de fibras ópticas. Em trabalhos futuros poder-se-a redesenhar este sensor para eliminar estas desvantagens.

## **CAPÍTULO 4**

## 4. CONCLUSÕES

Demostrou-se, neste trabalho, a possibilidade de uso do polímero condutor PoAnis/TSA como fase sensora de um optodo para medidas de pH.

A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir o seguinte:

1. O uso do polímero condutor PoAnis/TSA, permite ampliar a faixa de resposta de um Optodo para medidas de pH, com relação a outros Optodos relatados na literatura.

2. Obteve-se uma faixa de resposta de 5,6 unidades de pH para o Optodo que usou a PoAnis/TSA imobilizada na forma de blenda com acetato de celulose, OPTODO 1; e de 8 unidades de pH para o optodo no qual a PoAnis/TSA foi adsorvida sobre pedaços de polietileno de alta densidade, OPTODO 2.

3. A extensão da faixa de resposta foi dependente do tipo de imobilização da PoAnis. Assim, obteve-se duas faixas de pH para cada uma das seguintes situações: (i) imobilizada num suporte polimérico, 5,6 e; (ii) adsorvida sobre um suporte polimérico, 8 unidades de pH.

4. O tempo de resposta do optodo também foi dependente do tipo de imobilização da PoAnis/TSA. Os resultados mostraram que quanto mais “livre” ficava a PoAnis/TSA, mais rapidamente atingia o equilíbrio, fornecendo respostas mais rápidas.

O tempo de resposta dos Optodos para a transição de meio básico para ácido demonstrou que esta transição realiza-se de forma mais devagar que a transição vice-versa, devido, a fatores estruturais do polímero PoAnis/TSA.

O tempo de resposta situou-se na faixa de minutos, para ambos optodos desenvolvidos

5. Os optodos construídos apresentaram uma resposta reversível. Obteve-se (com o Optodo 1) uma estimativa do desvio padrão de  $\pm 0,01$  unidades de pH, para a repetição de vários ciclos ácido-básico-ácido, desde pH = 4,9 para pH=11,1

A repetibilidade dos dados experimentais para a curva analítica foi boa por um intervalo de tempo de 5 dias consecutivos.

6. A resposta do Optodo para pH, foi afetada pelas variações na força iônica da amostra. Quando a força iônica foi ajustada com o sal  $\text{NaClO}_4$  obteve-se o mesmo perfil para as curvas analíticas obtidas em três forças iônicas diferentes entre 0,15 e 0,50 mol/L. Faz-se aconselhável pois calibrar o “pH-metro” óptico desenvolvido, com soluções tampão ajustando a força iônica com o sal de  $\text{NaClO}_4$ , já que a performance do optodo será mais exata nestas condições.

7. Encontrou-se que a vida útil dos optodos depende do tipo de imobilização usado. Para o Optodo 2, no qual a PoAnis/TSA esta adsorvida em polietileno, o tempo de vida foi de 2 meses. O Optodo 1, entretanto, construído com uma blenda polimérica, ainda em funcionamento, possui um tempo de existência de mais de 9 meses.



## **CAPÍTULO 5**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Borman, S. A., "Optrodes: The Sample Stay in the Factory, the Instrument Stays in the Lab", *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1616A-1618A.
2. Seitz, W. R., "Chemical Sensors Based on Immobilized Indicators and Fiber Optics", *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **1988**, 19, 135-173.
3. Arnold, M. A., "Fiber-Optic Chemical Sensor", *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1015A-1025A.
4. Norris, J. O. W., "Current Status and Prospects for the Use of Optical Fibres in "Chemical Analysis", *Analyst* **1989**, 114, 1359-1372.
5. Jones, J. D., Jackson, D. A., "Monomode Fibre Optic Temperature Sensors", *Anal. Proc.* **1985**, 22, 207-210.
6. Modlin, D. N., Milanovich, F. P., "Instrumentation for Fiber Optic Chemical Sensors", em "Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors", Wolfbeis, O. S., Ed., *CRC Press*, Boca Raton, **1991**, vol. 1, cap 6.
7. Guthrie, A. J., Narayanaswamy, R., Welty, N. A., "Solid-State Instrumentation for Use with Optical-Fiber Chemical-Sensors", *Talanta* **1988**, 35, 157-159.
8. Taib, M. N., Narayanaswamy, R., "Solid-State Instruments for Optical Fibre Chemical Sensor", *Analyst* **1995**, 120, 1617-1625.
9. Giozza, W. F., Conforti, E., Waldman, H., "Fibras Ópticas : Tecnologia e Projeto de Sistemas", Makro Books, *McGraw-Hill*, São Paulo, **1991**, cap. 3.
10. Sterling, D. J. -Jr., "Technicians's Guide to Fiber Optics", *Delmar Publishers, Inc.*; Nova Iorque, **1987**, cap. 2.
11. Ungar, S., Nelson, J. C. C., "Fibre Optics : Theory and Applications", *John Wiley & Sons, Ltd.*; Londres, **1990**, cap. 2.
12. Allard, F. C., "Fiber Optics Handbook for Engineers and Scientists", *MwGraw-Hill, Inc.*; Nova Iorque, **1990**, cap. 1.
13. Morh, G., Wolfbeis, O. S., "Optical sensors for a Wide pH Range Based on Azo Dyes Immobilized on a Novel Support", *Anal. Chim. Acta* **1994**, 292, 41-48.
14. Peterson, J. I., Goldstein, S. R., Fitzgerald, R. V., Buckhold, R. K., "Fiber Optic pH Probe for Physiological Use", *Anal. Chem.* **1980**, 52, 864-869.
15. Shulman, S. G., Chen, S., Bai, F., Leiner, M. J. P., Weis, L., Wolfbeis, O. S., "Dependence of the fluorescence of Immobilized 1-hidroxypirene-3,6,8,-trisulphonate on Solution pH: Extension of the Range of Applicability of a pH fluorosensor", *Anal. Chim. Acta* **1995**, 304, 165-170.

16. Wolfbeis, O. S., "Sensing Schemes" em "Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors", Wolfbeis, O. S., Ed., *CRC Press*, Boca Raton, **1991**, vol. 1, cap.3.
17. Saari, L. A., "Trends in Fiber Optic Sensor Development", *TRENDS in Anal. Chem.* **1987**, 6, 85-90.
18. Narayanaswamy, R., Sevilla, F., "Optical Fibre Sensors for Chemical Species", *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1988**, 21, 10-17.
19. Narayanaswamy, R., "Optical Chemical Sensors : Transduction and Signal Processing", *Analyst* **1993**, 118, 317-322.
20. Saliba, P. R., "Estudos para a Determinação de Monóxido de Carbono, Usando-se Sensores Químicos Baseados em Fibras Ópticas", *Tese de Mestrado-UNICAMP*, **1993**.
21. Leiner, M. J. P., Hartman, P., "Theory and Practice in Optical pH Sensing", *Sens. Actuators* **1993**, B-11, 281-289.
22. Kostov, Y., Tzonkov, S., Yotova, L., "Dynamic Model of an Optical Absorption-Based pH Sensor", *Analyst* **1993**, 118, 987-990.
23. Zhang, Y., Seitz, W. R., "Single Fiber Absorption Measurements for Remote Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene", *Anal. Chim. Acta* **1989**, 221, 1-9.
24. Skoog, D. A., Leary, J. J., "Principles of Instrumental Analysis", *Saunders College Publishing*, Orlando, **1992**, cap.7.
25. Blair, T. L., Cynkowski, T., Bachas, L. G., "Fluorocarbon- Based Immobilization of a Fluoroionophore for Preparation of Fiber Optic Sensors", *Anal. Chem.* **1993**, 65, 945-947.
26. Zeng, H., Wang, K., Liu, Ch., Yu, R., "A Reversible Optode Membrane for Picric Acid Based on the Fluorescence Quenching of Pyrene", *Talanta* **1993**, 40, 1569-1573.
27. Tromberg, B. J., Eastham, J. F., Sepaniak, M. J., "Optical Fiber Fluoroprobes for Biological Measurements", *Appl. Spectrosc.* **1984**, 38, 38-42.
28. Meadows, D., Schultz, J. S., "Fiber-optic Biosensors Based on Fluorescence Energy Transfer", *Talanta* **1988**, 35, 145-150.
29. Xie, X., Suleiman, A. A., Guilbault, G. G., "Determination of Urea in Serum by a Fiber-Optic Fluorescence Biosensor", *Talanta*, **1991**, 38, 1197-1200.
30. Shakhsher, Z., Seitz, W. R., "Single Fiber- Optic pH Sensor Based on Changes in Reflection Accompanying Polymer Swelling", *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1731-1735.

31. Alabbas, S. M., Ashworth, D. C., Narayanaswamy, R., "Design and Performance Features of an Optical-Fibre Reflectance pH Sensor", *Anal. Proc.* **1989**, 26, 373-375.
32. Momim, S. A., Narayanaswamy, R., "Difusse Reflectance Techniques for Remote Chemical Analysis", *Anal. Proc.* **1989**, 26, 372-373.
33. Reichert, M., Gauglitz, G., Höbel, W., Polster, J., "Optode via Spectral Reflectance Measurements", *Frezenius' Z. Anal. Chem.* **1990**, 337, 108.
34. Hecht, H. G., "Comparison of Continuum Models in Quantitative Diffuse Reflectance Spectrometry", *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1775-1779.
35. Guthrie, A. J., Narayanaswamy, R., Rusell, D. A., "Application of Kubelka-Munk Difuse Reflectance Theory to Optical Fibre Sensors", *Analyst* **1988**, 113, 457-461.
36. Grum, F., Wightman, T. E., "Absolute Reflectance of Eastman White Reflectance Standard", *Appl. Optics* **1977**, 16, 2775-2776.
37. De Oliveira, W. A., Narayanaswamy, R., "A Flow-cell Optosensor for Lead Based on Immobilized Dithizone", *Talanta* **1992**, 39, 1494-1503.
38. Kirkbright, G. F., Narayanaswamy, R., Welti, N. A., "Studies with Immobilized Chemical Reagents Using a Flow-Cell for the Development of Chemically Sensitive Fibre-Optic Devices", *Analyst* **1984**, 109, 15-17.
39. Edmonds, T. E., Ross, I. D., "Low-cost Fiber Optic Chemical Sensors", *Anal. Proc.* **1985**, 22, 206-207.
40. Ozawa, S., Hauser, P. C., Seiler, K., Tan, S. S., Morf, W. E., Simon, W., "Ammonia-Gas-Selective Optical Sensor Based on Neutral Ionophores", *Anal. Chem.* **1991**, 63, 640-644.
41. Kawabata, Y., Kamichika, T., Imasaka, T., Ishibashi, N., "Ion-Selective Optrode Using Hexadecyl-Acridine Orange Attached on Poly(vinyl chloride) Membrane", *Anal. Chem.* **1990**, 62, 2054-2055.
42. Tan, S. S. S., Hauser, P. C., Chaniotakis, N. A., Suter, G., Simon, W., "Anion-Selective Optical Sensors Based on a Co-extraction of Anion-Proton Pairs into a Solvent-Polymeric Membrane", *Chimia* **1989**, 43, 257-261.
43. Bright, F. V., Litwiler, K. S., Vargo, T. G., Gardella, J. A. -Jr., "Enhanced Performance of Fibre- Optic Immunoprobes Using Refunctionalized Fluoropolymers as the Substratum ", *Anal. Chim. Acta* **1992**, 262, 323-330.
44. McGlip, "Glass Cages Make Sense", *Phys. World* **1991**, 11, 23-25.
45. Baldini, F., Bracci, S., Cossi, F., Bechi, P., Pucciani, F., "Controlled-Pore Glasses Embedded in Plastic Optical Fibers for Gastric pH Sensing Purposes", *Appl. Spectrosc.* **1994**, 48, 549-552.

46. Saari, L. A., Seitz, W. R., "Immobilized Morin as Fluorescence Sensor For Determination of Aluminium (III)", *Anal. Chem.* **1983**, 55, 667-670.
47. Jones, J. P., Porter, M. D., "Optical pH Sensor Based on the Chemical Modification of a Porous Polymer Film", *Anal. Chem.* **1988**, 60, 404-406.
48. Kostov, Y., "Immobilized Bromophenol Blue as Sensing Element in Optical pH Sensor", *Sens. Actuators* **1992**, B-8, 99-101.
49. Cardwell, T. J., Cattrall, R. W., Deady, L. W., Dorkos, M., O'Connell, G. R., "A Fast Response Membrane-Based pH Indicator Optode". *Talanta* **1993**, 40, 765-768.
50. Kostov, Y., Tzonkov, S., Krysteva, L., "Membranes for Optical pH Sensors", *Anal. Chim. Acta.* **1993**, 280, 15-19.
51. Holobar, A., Weigl, B. M., Trettnak, W., Benes, R., Lehmann, H., Rodriguez, N. V., Wollschalager, A., O'Leary, P., Raspor, P., Wolfbeis, O. S., "Experimental Results on an Optical pH Measurement System for Bioreactors", *Sens. Actuators* **1993**, B-11, 425-430.
52. Weigl, B. H., Holobar, A., "Chemically and Mechanically Resistant Carbon Dioxide Optrode Based on a Covalently Immobilized pH Indicator", *Anal. Chim. Acta* **1993**, 282, 335-343.
53. Posh, H. E., Leiner, M. J. P., Wolfbeis, O. S., "Towards a Gastric pH-Sensor: An Optrode for pH 0-7 Range", *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1989**, 334, 162-165.
54. Werner, T., Wolfbeis, O. S., "Optical Sensor for the pH 10-13 Range Using a New Support Material", *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1993**, 346, 564-568.
55. Zhujun, Z., Seitz, W. R., "A Fluorescence Sensor for Quantifying pH in the Range from 6,5 to 8,5", *Anal. Chim. Acta* **1984**, 160, 47-55.
56. Motellier, S., Toulhoat, P., "Modified Acid-Base Behaviour of Resin-Bound pH Indicator", *Anal. Chim. Acta* **1993**, 271, 323-329.
57. Moreno, M. C., Jiménez, M., Pérez, C., Cámara, C., "Analytical Performance of an Optical pH Sensor for Acid-Base Titration", *Anal. Chim. Acta* **1990**, 230, 35-40.
58. Zhujun, Z., Seitz, R., "Optical Sensor for Oxygen Based on Immobilized Hemoglobin", *Anal. Chem.* **1986**, 58, 220-222.
59. Motellier, S., Michels, M., Duréault, B., Toulhoat, P., "Fiber-optic Sensor for *in-situ* Application", *Sens. Actuators* **1993**, B-11, 467-473.
60. Narayanaswamy, R., Russell, D. A., Sevilla, F., "Optical-fibre Sensing of Fluoride ions in a Flow-stream", *Talanta* **1988**, 35, 83-88.

61. Chau, L. K., Porter, M. D., "Optical Sensor for Calcium: Performance, Structure and Reactivity of Calcichrome Immobilized at an Anionic Polymer Film", *Anal. Chem.* **1990**, 62, 1964-1971.
62. Wyatt, W. A., Bright, F. V., Hieftje, G. M., "Characterization and Comparison of three Fiber-Optic Sensors for Iodide Determination Based on Dynamic Fluorescence Quenching of Rhodamine 6G", *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2272-2276.
63. Kirkbright, G. F., Narayanaswamy, R., Welti, N. A., "Fibre-Optic pH Probe Based on the Use of an Immobilized Colorimetric Indicator", *Analyst* **1984**, 109, 1025-1028.
64. Goodlet, G., Narayanaswamy, R., "Effect of pH on the Redox Equilibrio 2,6-dichloroindophenol", *Anal. Chim. Acta* **1993**, 279, 335-340.
65. Sellien, W., Czolk, R., Reichert, J., Ache, H. J., "Development of an Optical-Chemical Sensor for the Detection of Ammonium Ions", *Anal. Chim. Acta* **1992**, 269, 83-88.
66. Serra, G., Schirone, A. Boniforti, R., "Fibre-Optic pH Sensor for Sea-Water Monitoring Using a Single Dye", *Anal. Chim. Acta* **1990**, 232, 337-344.
67. Narayanaswamy, R., Sevilla, F., "Optosensing of Hydrogen Sulphide Through Paper Impregnated with Lead Acetate", *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1988**, 329, 789-792.
68. Momim, S. A., Narayanaswamy, R., "Optosensing of Chlorine Gas Using a Dry Reagent Strip and Diffuse Reflectance Spectrophotometry", *Anal. Chim. Acta* **1991**, 244, 71-79.
69. De Oliveira, W. A., Saliba, P. R., "Optosensing of Carbon Monoxide Through Paper Impregnated with Palladium (II) Chloride", *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, 5, 39-42.
70. Gehrich, J. L., Luebbers, D. W., Opitz, N., Hansmann, D. D., Miller, W. W., Tusa, J. K., Yafuso, M., "Optical Fluorescence and its Application to an Intravascular Blood Gas Monitoring System", *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **1986**, BME-33, 117-132.
71. Arnold, M. A., Ostler, T. J., "Fiber Optic Ammonia Gas Sensing Probe", *Anal. Chem.* **1986**, 58, 1137-1140.
72. Klainer, J. M., Thomas, J. R., Francis, J. C., "Fiber-Optic Chemical Sensors Offer a Realistic Solution to Environmental Monitoring Needs", *Sens. Actuators* **1993**, B-11, 81-86.
73. Martin, M. J., Wickramasinghe, Y. A. B. D., Newson, T. P., Crowe, J. A., "Fiber Optics and Optical Sensor in Medicine", *Med. Biol. Eng. Comp.* **1987**, 25, 597-604.

74. Carroll, M. K., Bright, F. V., Hieftje, G. M., "Fiber-Optic Time-Resolved Fluorescence Sensor for the Simultaneous Determination of  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$  or  $\text{In}^{3+}$ ", *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1768-1772.
75. Suzuki, K., Tohda, K., Tanda, Y., Ohzara, H., Nishihama, S., Inoue, H., Shirai, T., "Fiber-Optic Magnesium and Calcium Ion Sensor Based on a Natural Carboxylic Polyether Antibiotic", *Anal. Chem.* **1989**, 61, 382-384.
76. Boide, G., Blanc, F., Mauchen, P., Pérez, J., "Fiber Optic Chemical Sensors in Nuclear Plants" em "Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors", Wolfbeis, O.S., Ed., *CRC Press*, Boca Raton, **1991**, vol.2, cap 14.
77. Jones, T. P., Coldiron, S. J., Deninger, W. J., Porter, M. D., "A Field-Deployable Dual-Wavelength Fiber-Optic pH Sensor Instrument Based on Solid-State Optical and Electrical Components", *Appl. Spectrosc.* **1991**, 45, 1271-1277.
78. Collison, M. E., Meyerhoff, M. E., "Chemical Sensors for Bedside Monitoring of Critically ill Patients", *Anal. Chem.* **1990**, 62, 425A-435A.
79. Lubbers, D. W., Opitz, N., "Optical Fluorescence Sensors for Continuous Measurement of Chemical Concentrations in Biological System", *Sens. Actuators* **1983**, 4, 641-654.
80. Spichiger, M. E., Freiner, D., Bakker, E., Rosatzin, T., Simon, W., "Optodes in Clinical Chemistry: Potential and Limitations", *Sens. Actuators* **1993**, B-11, 263-271.
81. García R. P., Moreno, F. A., Díaz, M. E., Sanz-Medel, A., Narayanaswamy, R., "Serum Analysis for Potassium Ions Using a Fibre Optic Sensor", *Clin. Chim. Acta* **1992**, 207, 31-40.
82. Seiler, K., Eugster, R., Morf, W. E., Wang, K., Czösz, M., Rusterholz, B., Simon, W., Spichiger, M. E., "Application of Calcium Optode in Human Plasma", *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1990**, 337, 109.
83. Tan S. S. S., Hauser, P. C., Wang, K., Flury, K., Seiler, K., Rusterholz, B., Suter, G., Krüttli, M., Spichiger, M. E., Simon, W., "Reversible Optical Sensing Membrane for the Determination of Chloride in Serum", *Anal. Chim. Acta* **1991**, 255, 35-44.
84. Schultz, J. S., Mansouri, S., Goldstein, I. J., "Affinity Sensor: A New Technique for Developing Implantable Sensors for Glucose and Other Metabolites", *Diabetes Care* **1982**, 5, 245-253.
85. Takahashi, Ch., Kaneko, A., Kumata, Y., Yokoyama, Sh., Fujie, T., "Studies of Body Fluids with Optical Fiber Sensors", *Sens. Actuators* **1993**, B-13,14, 756-757.

86. Yerian, T. D., Christian, G. D., Ruzicka, J., "Enzymatic Determination of Urea in Water and Serum by Optosensing Flow Injection Analysis", *Analyst* **1986**, *111*, 865-869.
87. Kuwabata, Y., Sugamoto, H., Imasaka, T., "Micro-optode for Urea Using an Ammonium Ion-Sensitive Membrane Covered with a Urease-Immobilized Membrane", *Anal. Chim. Acta* **1993**, *283*, 689-694.
88. Dessy, R. E., "Waveguides as Chemical Sensors", *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1079A-1085A.
89. Wang, A., Arnold, M. A., "Dual-Enzyme Fiber-Optic Biosensor for Glutamate Based on Reduced Nicotinamide Adenine Dinucleotide Luminiscence", *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1051-1055.
90. Kar, S., Arnold, M. A., "Fiber-Optic Ammonia Sensor for Measuring Synaptic Glutamate and Extracellular Ammonia", *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2438-2443.
91. Boide, G., Blanc, F., Pérez, J. -J., "Chemical Measurements with Optical Fibers for Process Control", *Talanta* **1988**, *35*, 75-82.
92. Freeman, J. E., Childers, A. G., Steele, A. W., Hieftje, G. M., "A Fiber-Optic Absorption Cell for Remote Determination of Copper in Industrial Electroplating Baths", *Anal. Chim. Acta* **1985**, *177*, 121-128.
93. Xie, X., Shakhsher, Z., Suleiman, A. A., Guilbault, G. G., "A Fiber Optic Biosensor for Sulfite Analysis in Food", *Talanta* **1994**, *41*, 317-321.
94. Zeng, H. H., Wang, K. M., Li, D., Yu, R. Q., "Development of an Alcohol Optode Membrane Based on Fluorescence Enhancement of Fluorescein Derivates", *Talanta* **1994**, *41*, 969-975.
95. Bush, M., Gutberlet, F., Höebel, W., Polster, J., Schmidt, H. L., Schewenk, M., "Application of Optrodes in FIA-Based Fermentation Process Control Using the Software Package FIACRE", *Sens. Actuators* **1993**, *B-11*, 407-412.
96. Henschel, H., Koehn, O., Schmidt, H. L., "Optical Fibres as Radiation Dosimeters", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res: Sect. B* **1992**, *B-69*, 307-314.
97. Buchaman, B. R., O'Rourke, P. E., "Fiber-Optic Multiplexers", *Spectroscopy* **1994**, *9*, 12-14.
98. Davison, W., Woof, C., "Performance Test for the Measurement of pH with Glass Electrodes in Low Ionic Strength Solutions Including Natural Waters", *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2567- 2570.
99. Covington, A. K., Whalley, P. D., Davison, W., "Recommendations for the Determination of pH in Low Ionic Strength Fresh Waters", *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 877- 886.



100. Woods, B. A., Ruzicka, J., Christian, G. D., Rose, N. J., Charlson, R. J., "Measurement of Rainwater pH by Optosensing Flow Injection Analysis", *Analyst* **1988**, 113, 301-306.
101. Woods, B. A., Ruzicka, J., Christian, G. D., "Measurement of pH in Solutions of Low Buffering Capacity and Low Ionic Strength by Optosensing Flow Injection Analysis", *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2496-2502.
102. Walt, D. R., Gabor, G., Goyet, C., "Multiple-Indicator Fiber-Optic Sensor for High-Resolution pCO<sub>2</sub> Sea Water Measurements", *Anal. Chim. Acta* **1993**, 274, 47-52.
103. Reichert, J., Sellien, W., Ache, H. J., "An Optical Ammonium-Sensor for the Analysis of Enviromental Waters", *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1991**, 339, 467.
104. Stanley, M. A., Maxwell, J. Forrestal, M., Doherty, A. P., McCraith, B. D., Diamond, D., Vos, J. G., "Comparison of the Analytical Capabilities of an Amperometric and Optical Sensor for the Determination of Nitrate in River and Well Water", *Anal. Chim. Acta* **1994**, 299, 81-90.
105. Milanovich, F. P., Brown, S. B., Colston, B. W.,-Jr., Daley, P. F., Langry, K. C., "A Fiber-Optic Sensor System for Monitoring Chlorinated Hydrocarbon Pollutants", *Talanta* **1994**, 41, 2189-2194.
106. Rodriguez-Mendez, M. L., Khoussed, Y., Souto, J., Sarabia, J., Aroca, R., De Saja, J. A., "Langmuir-Blodgett Films of Lanthanoid Dipthalocyanines as Enviromental Tobacco-Smoke Sensors", *Sens. Actuators* **1994**, B-18, 8992-8995.
107. Baron, M. G., Narayanaswamy, R., Thorpe, S. C., "Optical Thin Films for Gas Sensing", *Sens. Actuators* **1993**, B-14, 543-544.
108. Trettnak, W., Reininger, F., Zinterl, E., Wolfbeis, O. S., "Fibre-Optic Remote Detection of Pesticides and Related Inhibitors of the Enzyme Acetylcholine Esterase", *Sens. Actuators* **1993**, B-11, 87-93.
109. Lerchi, M., Reitter, E., Simon, W., "Uranyl ion-selective Optode Based Neutral Ionophores", *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1994**, 348, 272-276.
110. Bright, F. V., Poirrer, G. E., Hieftje, G. H., "A New Ion Sensor Based on Fiber Optics", *Talanta* **1988**, 35, 113-118.
111. Bucholz, F., Buschmann, N., Cammann, K., "Fibre-Optical Sensor for the Determination of Sodium with a Reversible Response", *Sens. Actuators* **1992**, B-9, 41-47.
112. Czolk, R., Reichert, J., Ache, H. J., "Optical Sensor for the Detection of Heavy-Metal Ions", *Sens. Actuators* **1992**, B-7, 540-543.

113. Wang, K., Seiler, K., Rusterholz, B., Simon, W., "Characterization of an Optode Membrane for Zn(II) Incorporating a Lipophilized Analogue of the Dye 4-(2-Pyridylazo)resorcinol", *Analyst* **1992**, 117, 57-61.
114. Barrero, J. M., Moreno-Bondi, M. C., Pérez-Conde, M. C., Cámara, C., "A Biosensor for Ferric Ion", *Talanta* **1993**, 40, 1619-1623.
115. Watanabe, K., Nakagawa, E., Yamada, H., Hisamoto, H., Suzuki, K., "Lithium Ion Selective Optical Sensor Based on a Novel Neutral Ionophore and a Lipophilic Anionic Dye", *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2704-2710.
116. Jianzhong, L., Zhujun, Z., "A Fiber-Optic Iron Sensor with Dye Sephadex as a Substrate", *Anal. Letters* **1994**, 27, 2431-2442.
117. Ahmad, M., Narayanaswamy, R., "Fibre Optic Reflectance Sensor for the Determination of Aluminium(III), in Aqueous Environment", *Anal. Chim. Acta* **1994**, 291, 255-260.
118. Lu, J., Zhujun, Z., "Optical Fibre Fluorosensor for Cadmium with Diethylaminoethyl-Sephadex as a Substrate", *Analyst* **1995**, 120, 453-455.
119. Russell, D., Narayanaswamy, R., "An Optical-Fibre Sensor for Fluoride", *Anal. Chim. Acta* **1989**, 220, 75-81.
120. Bentley, A. E., Alder, J. F., "Optical Fibre Sensor for Detection of Hydrogen Cyanine in Air. Part 1: Reagent Characterization and Impregnated Bead Detector Performance", *Anal. Chim. Acta* **1989**, 222, 63-73.
121. Yang, S. T., Bachas, L. G., "Fiber Optic Chemical Sensor for Nitrate Based on an Electropolymerized Cobalto Porphyrin Film", *Talanta* **1994**, 41, 963-968.
122. Lump, R., Reichert, J., Ache, H. J., "Optical Sensor for the Detection of Nitrate", *Sens. Actuators* **1992**, B-7, 473-475.
123. Zeng, H. H., Wang, K. H., Yang, X. M., Yu, R. Q., "Fiber-Optic Sensor for the Determination of Carboxylic Acids Based on Fluorescence Enhancement of Lipophilized Fluorescein Isologues", *Anal. Chim. Acta* **1994**, 287, 267-273.
124. Jianzhong, L., Zhujun, Z., Ling, L., "A Simplified Enzymed-Based Fiber Optic Sensor for Hydrogen Peroxide and Oxidase Substrates", *Talanta* **1994**, 41, 1999-2002.
125. Zhou, X., Arnold, M. A., "Internal Enzyme Fiber-Optic Biosensors for Hydrogen Peroxide and Glucose", *Anal. Chim. Acta* **1995**, 304, 147-156.
126. Janata, J., "Do Optical Sensors Really Measure pH?", *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1351-1356.
127. Janata, J., "Ion Optodes", *Anal. Chem.* **1992**, 64, 921A-927A.

128. Bakker, E., Simon, W., "Selectivity of Ion-Sensitive Bulk Optodes", *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1805-1812.
129. Baucke, F. G. K., "Phosphate and Fluoride Error of pH Glass Electrodes Erroneous Potentials Caused by a Component of Some Membrane Glasses", *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *367*, 131-139.
130. Oman, S., "Memory Effect of pH Glass Electrodes in Emulsions", *Talanta* **1994**, *41*, 285-288.
131. Munkholm, C., Walt, D. R., Milanovich, F. P., Klainer, S. M., "Polymer Modification of Fiber Optic Chemical Sensors as a Method of Enhancing Fluorescence Signal for pH Measurement", *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1427-1430.
132. Wolfbeis, O. S., Marhold, H., "A New Group of Fluorescent pH-Indicators for an Extended pH-Range", *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1987**, *337*, 347-350.
133. Edmonds, T. E., Flatters, N. J., Jones, C. F., Miller, J. N., "Determination of pH with Acid-Base Indicators: Implications for Optical Fibre Probes", *Talanta* **1988**, *35*, 103-107.
134. Gauglitz, G., Reichert, M., "Spectral Investigation and Optimization of pH and Urea Sensors", *Sens. Actuators* **1992**, *B-6*, 83-86.
135. Blair, T. L., Allen, J. R., Daunert, S., Bachas, L. G., "Potenciometric and Fiber Optic Sensors for pH Based on an Electropolymerized Cobalt Porphyrin", *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2155-2158.
136. Takai, N., Hirai, T., Sakuma, I., Fuku, Y., Kaneko, A., Fujie, T., "Development of an Optical-Fiber Sensor Using a Functional Membrane", *Sens. Actuators* **1993**, *B-13*, 427-428.
137. Tan, W., Shi, Z. Y., Kopelman, R., "Development of Submicron Chemical Fiber Optic Sensors", *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2985-2990.
138. Parker, J. W., Laksin, O., Yu, C., Lau, M. L., Klima, S., Fisher, R., Scott, I., Atwater, B. W., "Fiber-Optic Sensors for pH and Carbon Dioxide Using a Self-Referencing Dye", *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2329-2334.
139. Ge, Z., Brown, C. W., Sun, L., Yang, S. C., "Fiber-Optic pH Sensor Based on Evanescent Wave Absorption Spectroscopy", *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2335-2338.
140. Leiner, M. J. P., Wolfbeis, O. S., "Fiber Optic pH Sensor" em "Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors", Wolfbeis, O. S., Ed., *CRC Press*, Boca Raton, London, **1991**, vol.1, cap 8.
141. Bard, A.J., "Equilibrio Químico", *Harper & Publishers, Inc.*, Madrid, **1970**, 40-41.

142. Ramette, R. Culberson, C. M., Bates, R. G., "Acid-Base Properties of Tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris) Buffers in Seawater for on 5 to 40 °C, *Anal Chem.* **1977**, 49, 867- 870.
143. Robert-Baldo, G. L., Morris, M. J., Byrne, R. H., "Spectrophotometric Determination of Seawater pH Using Phenol Red", *Anal. Chem.* **1985**, 57, 2564-2567.
144. Rodrigues, M. A., "Propriedades Eletroquímicas e Eletrocromicas de Poli(anilina) Preparada Quimicamente", *Tese Doutorado-UNICAMP*, **1991**.
145. Watanabe, A., Mori, K., Iwabuchi, A., Iwasaki, I., Nakamura, Y., "Electrochemical Polymerization of Aniline and N-Alkylanilines", *Macromol.* **1989**, 22, 3521-3525.
146. Bodalia, R., Stern, R., Batich, C., Duran, R., "Synthesis and Polymerization of 2-Alkylanilines", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1993**, 31, 2123-2127.
147. Bergeron, J. -Y., Chevalier, J.-W., Dao, L. H., "Water-soluble Conducting Poly(aniline) Polymer", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 180-182.
148. Abe, M., Ohtani, A., Umemoto, Y., Akisuki, S., Ezoe, M., Higushi, H., Nakamoto, K., Okuno, A., Noda, Y., "Soluble and High Molecular Weight Polyaniline", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1736-1738.
149. Li, S., Cao, Y., Xue, Z., Inoue, M. B., "Soluble Polyaniline", *Synth. Met.* **1987**, 20, 141-149.
150. Inoue, M., Navarro, R. E., Inoue, M. B., "New Soluble Polyaniline: Synthesis, Electrical Properties and Solution Electronic Spectrum", *Synth. Met.* **1989**, 30, 199-207.
151. Macinnes, D. -Jr., Funt, B. L., "Poly-o-methoxyaniline: A New Soluble Conducting Polymer", *Synth. Met.* **1988**, 25, 235-242.
152. Gazotti, W. A. -Jr., Tese de Doutorado , em andamento, "Poli(o-anisidina) Dopada com Ácidos de Alta Massa Molecular", *IQ-UNICAMP*, **1995**.
153. Huang, W. S., Humphrey, B. D., McDiarmond, A. G., "Polyaniline, a Novel Conducting Polymer", *J. Chem. Soc.; Faraday Trans. 1* **1986**, 82, 2385-2400.
154. Neoh, K. G., Kang, E. T., Tan, K. L., "Protonation and Deprotonation Behaviour of Amine Units in Polyaniline", *Polymer* **1993**, 34, 1630-1636.
155. Pandey, S. S., Annapoorni, S., Malhotra, B. D., "Synthesis and Characterization of Poly(aniline-co-o-anisidine): A processable Conducting Copolymer" *Macromol.* **1993**, 23, 3190-3193.

156. Cushman, J. R., McManus, P. M., Yang, S. C., "Spectroelectrochemical Study of Polyaniline: The Construction of a pH-Potential Phase Diagram", *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 291, 335- 346.
157. Jiang, R., Dong, S., "Chromatic Reaction of Polyaniline Film and Its Characterization", *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1* **1989**, 85, 1585-1597.
158. Yue, J., Epstyein, A. J., "Synthesis of Self-Doped Conducting Polyaniline", *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2800.
159. Morita, T., Assumpção, R. M. V., "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes", *Edgard Blücher Ltda*; São Paulo, **1968**.
160. Wang, J., "Thin-Layer Electrochemical Detector with a Glassy Carbon Electrode Coated with a Base-Hydrolyzed Cellulosic Film", *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1536-1541.
161. Atkins, P. W., In "Physical Chemistry", *Oxford University Press*, Nova Iorque, **1994**, cap 24.
162. Narayanaswamy, R., Sevilla, F., "Reflectometric Study of the Acid-Base Equilibria of Indicators Immobilized on a Styrene/Divinylbenzene Copolymer", *Anal. Chim. Acta.* **1986**, 189, 365-370.
163. Bacci, M., Baldini, F., Sheggi, A. M., "Spectrophotometric Investigations on Immobilized Acid-Base Indicators", *Anal. Chim. Acta* **1988**, 207, 343-348.