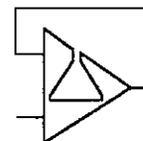




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
GIA – GRUPO DE INSTRUMENTAÇÃO E AUTOMAÇÃO



**AVALIAÇÃO DO COMPLEXO $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ NO
DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ÓPTICO PARA A
DETERMINAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SILVIA CRISTINA LOPES PINHEIRO

ORIENTADOR PROF. DR. IVO MILTON RAIMUNDO JR.

CAMPINAS, SP

JUNHO – 2005

UNIDADE	IQ	
Nº CHAMADA	P655a	
V	EX	
TOMBO BC/	65953	
PROC.	16.9.0006605	
C	<input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	44,00	
DATA	05/10/05	
Nº CPD		

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

BIBID - 366019

P655a Pinheiro, Silvia Cristina Lopes.
Avaliação do complexo Pd2 (dppm) 2Cl2 no desenvolvimento de um sensor óptico para a determinação de monóxido de carbono / Silvia Cristina Lopes Pinheiro. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Ivo Milton Raimundo Júnior.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Sensor óptico. 2. Pd2. 3. Monóxido de carbono.
4. Filmes de PVC. I. Raimundo Júnior, Ivo Milton. II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Evaluation of the Pd2 (dppm) Cl2 complex in the development of an optical sensor for the determination of carbon monoxide.

Palavras-chave em inglês: Optical sensor, Pd2, Carbon monoxide, PVC films.

Área de concentração: Química Analítica.

Titulação: Mestre em Química Analítica.

Banca examinadora: Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Fábio Rodrigo Piovezani Rocha (IQ-USP).

Data de defesa: 24/06/2005.

Ouve, filho meu, e aceita as minhas palavras, e se multiplicarão os anos da tua vida. No caminho da sabedoria te ensinei, e por veredas de retidão te fiz andar.

Por elas andando, não se embaraçarão os teus passos; e se correres não tropeçarás. Apega-te à instrução e não a largues; guarda-a, porque ela é a tua vida. (Provérbios 4, 10-13).

*Dedico este trabalho
Ao meu pai, José;
À minha mãe, Madalena e
À minha irmã, Tânia,
Por toda a paciência,
Compreensão, incentivo e
Confiança depositados em mim.*

AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço à Deus pelo dom da vida e pelo fato de ser Tão generoso comigo nesta caminhada;
- ❖ Agradeço à minha família, pelo apoio, incentivo e paciência para comigo;
- ❖ Agradeço ao Prof. Dr. Ivo M. Raimundo Jr. pela oportunidade, orientação, apoio, amizade e confiança depositada;
- ❖ Agradeço aos colegas de laboratório, principalmente à Karime e à Flávia pela amizade, convivência agradável e inúmeros momentos de descontração;
- ❖ Agradeço ao técnico do GIA, Anderson, por toda a colaboração nos experimentos;
- ❖ Agradeço ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, do Instituto de Química, Unicamp, pelo acesso a seu laboratório e contribuições no trabalho.

CURRICULUM VITAE

1. Informações Pessoais

Nome: Silvia Cristina Lopes Pinheiro
Nascimento: 14/12/1980, Campinas/SP – Brasil
Carteira de identidade: 33.645.487-9
CPF: 22.404.634.8-10

2. Informações Profissionais

2.1. Formação Acadêmica

- Bacharelado em Química, Universidade Estadual de Campinas, concluído em dezembro de 2003.
- Licenciatura em Química, Universidade Estadual de Campinas, desde março de 2004 (previsão para conclusão: dezembro de 2006).
- Mestrado em Química, Universidade Estadual de Campinas. Dissertação: “Avaliação do complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ no desenvolvimento de um sensor óptico para a determinação de monóxido de carbono”, Orientador: Prof. Dr. Ivo M. Raimundo Jr., Instituto de Química, desde março de 2004.

2.2. Produção Científica

2.2.1. Iniciação Científica

- Desenvolvimento de membranas de Nafion[®] para a construção de sensores químicos de fibras ópticas para medidas de pH, SAE-PIBIC, Unicamp, 08/2001 a 07/2002.
- Desenvolvimento de um sensor óptico para a determinação de umidade relativa em ar, CNPq, Unicamp, 08/2002 a 07/2003.
- Construção de um optodo para a determinação de monóxido de carbono em ar, CNPq, Unicamp, 08/2003 a 07/2004.

2.2.2. Resumo do trabalho científico apresentado em congressos nacionais

- PINHEIRO, Silvia Cristina Lopes; RAIMUNDO JR, Ivo Milton, ALVES, Oswaldo Luiz, GIMENEZ, Iara de Fátima; Caracterização de fase sensora baseada no complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ imobilizado em membranas de PVC para monitorar

CO em ar, 28^a Reunião Anual da SBQ, 2005, Poços de Caldas, Livro de Resumos p. QA185-QA185.

- PINHEIRO, Silvia Cristina Lopes; RAIMUNDO JR, Ivo Milton; Desenvolvimento de um sensor óptico para a determinação de monóxido de carbono em ar, XII Congresso Interno de Iniciação Científica, 2004, Campinas, Livro de Resumos p. 121-121.
- PINHEIRO, Silvia Cristina Lopes; RAIMUNDO JR, Ivo Milton; GUSHIKEM, Yoshitaka; CASTELLANI, Ana Mauricéia. Desenvolvimento de um sensor óptico para a determinação de umidade relativa em ar , 27^a Reunião Anual da SBQ, 2004, Salvador, Livro de Resumos p. QA055-QA055.
- PINHEIRO, Silvia Cristina Lopes; RAIMUNDO JR, Ivo Milton; Desenvolvimento de um sensor óptico para a determinação de umidade relativa em ar, XI Congresso Interno de Iniciação Científica, 2003, Campinas. Livro de Resumos. p. 91-92.
- PINHEIRO, Silvia Cristina Lopes; RAIMUNDO JR, Ivo Milton; Desenvolvimento de membranas de Nafion[®] para a construção de optodos para medidas de pH, 26^a Reunião Anual da SBQ, 2003, Poços de Caldas, Livro de Resumos. p. QA001-QA001.
- PINHEIRO, Silvia Cristina Lopes; RAIMUNDO JR, Ivo Milton; Desenvolvimento de membranas de Nafion para a construção de sensores químicos de fibras ópticas para medidas de pH, X Congresso Interno de Iniciação Científica, 2002, Campinas. Livro de Resumos, p. 96-96.

2.2.3. Publicações

- PINHEIRO, Silvia Cristina Lopes; RAIMUNDO, JR. Ivo Milton; Uso de membranas de Nafion[®] para a construção de sensores ópticos para medidas de pH, Quím. Nova (no prelo, disponível online em 13/04/2005)

2.3. Monitorias

- Disciplina QO 422–Química Orgânica Experimental, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Unicamp, 2^o semestre 2004.

2.4. Premiações

- Menção honrosa pelo desenvolvimento do projeto de Iniciação Científica: Desenvolvimento de um sensor óptico para a determinação de umidade relativa em ar, Unicamp, 2003.

RESUMO

AVALIAÇÃO DO COMPLEXO $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ NO DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ÓPTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO

Este trabalho visa a avaliação do composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$, [bis(difenilfosfinometano-dicloreto de paládio(I))] para o desenvolvimento de um sensor óptico para a determinação de monóxido de carbono. Foram empregados diferentes suportes para a imobilização do reagente (Vycor[®], Amberlite[®] XAD4, filmes de Nafion[®] e matrizes de PVC-plastificante suportadas em filmes de poliéster). A fase sensora que apresentou melhor desempenho foi a matriz PVC-plastificante, que foi investigada detalhadamente. Três plastificantes com características diferentes foram avaliados, bis 2-etilhexil sebacato (EHS), tributil fosfato (TBP) e 2-nitrofenil octil éter (o-NPOE), no sentido de verificar qual deles fornece melhores sensibilidade e reprodutibilidade. O o-NPOE é o mais polar destes plastificantes e, por este motivo, a interação da membrana com o analito, que também é polar, foi mais eficiente, fornecendo melhores resultados. A técnica de deposição também foi avaliada; a manual apresentou melhor desempenho que a dip coating devido à espessura do filme formado. A faixa linear de resposta obtida é de 0-2,5% de CO, com limites de detecção e quantificação iguais a $(0,15 \pm 0,03)\%$ CO e $(0,49 \pm 0,12)\%$ CO, respectivamente. O tempo de resposta ($t_{90\%}$) é de 5 min. O tempo de vida útil da fase sensora é de, no mínimo, dois meses, ou 45 determinações consecutivas. Verificou-se que N_2O e NH_3 não interferem na resposta para CO, diferentemente de NO_2 , Cl_2 , HCl e H_2S que reagem de maneira irreversível com a membrana. A fase sensora também responde para SO_2 , porém em um diferente comprimento de onda, não interferindo, assim, no sinal para CO. A umidade relativa do ar não interfere na resposta para CO, fato que traz vantagens na aplicação do sensor em amostras reais.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ COMPLEX IN THE DEVELOPMENT OF AN OPTICAL SENSOR FOR THE DETERMINATION OF CARBON MONOXIDE

This work is aimed at evaluating the $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ complex [(bis-(diphenylphosphine)-methane dichloro palladium(I)], for preparation of an optical sensor for carbon monoxide. Different supports for the immobilization of the reagent were evaluated (Vycor[®], Amberlite[®] XAD4, films of Nafion[®] and PVC-plasticizers matrices supported in polyester films). The sensor phase that presented the best performance was a PVC-plasticizer matrix, which was investigated in detail. Three plasticizers with different characteristics were evaluated; bis 2-ethylhexyl sebacate (EHS), tributyl phosphate (TBP) and octyl 2-nitrophenyl ether (o-NPOE), in order to verify which of them provided better sensitivity and reproductibility. The o-NPOE is the most polar and, for this reason, the interaction of the membrane with the analyte, that is also polar, was more efficient, providing better results. The deposition technique was also evaluated; the manual technique presented best performance when compared to dip coating due to thickness of the cast film. The linear range is 0-2.5% CO, with detection and quantification limits of $(0.15 \pm 0.03)\%$ CO e $(0.49 \pm 0.12)\%$ CO, respectively. The response time ($t_{90\%}$) is equal to 5 min. The useful lifetime of the sensor phase is at least two months or 45 consecutive determinations. It was verified that N_2O and NH_3 do not interfere in the CO response, while NO_2 , Cl_2 , HCl and H_2S react irreversibly with the membrane. The sensor phase is also sensitive for SO_2 , responding at a different wavelength, thus, not interfering with the CO signal. The relative humidity of the air does not interfere in the CO response, a fact that brings advantages for the applications of the sensor in real samples.

ÍNDICE

Lista de Tabelas.....	xxi
Lista de Figuras.....	xxiii
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 Sensores químicos.....	1
1.1.1 Sensores químicos de fibras ópticas.....	2
1.1.2 Vantagens e desvantagens.....	3
1.1.3 Classificação dos sensores químicos de fibras ópticas.....	4
1.1.4 Fase sensora.....	5
1.1.5 Instrumentação.....	6
1.2 Poluentes atmosféricos.....	7
1.2.1 Sensores para a determinação de gases.....	8
1.3 Monóxido de carbono.....	9
1.3.1 Sensores para a determinação de monóxido de carbono.....	10
1.4 Composto organometálico Pd ₂ (dppm) ₂ Cl ₂	12
1.5 Matrizes PVC–plastificante.....	15
Capítulo 2 – Objetivos.....	19
Capítulo 3 – Parte Experimental.....	21
3.1 Reagentes e soluções.....	21
3.2 Avaliação de espectros de absorção de soluções de Pd ₂ (dppm) ₂ Cl ₂	21
3.3 Sistema de medidas.....	22

3.4	Cela de medidas.....	22
3.5	Misturador de Gases.....	24
3.6	Obtenção de espectros de reflectância.....	25
3.7	Preparação de soluções do reagente $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$	26
3.8	Imobilização do reagente $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$	26
3.8.1	Lâminas do vidro poroso Vycor®.....	26
3.8.2	Amberlite® XAD4.....	27
3.8.3	Membrana de Nafion® em filmes de poliéster.....	27
3.8.4	Matrizes de PVC–plastificante.....	27
3.8.4.1	Técnicas de deposição.....	28
3.8.4.2	Caracterização da fase sensora.....	30
3.8.4.2.1	Variação da concentração do complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ na matriz PVC–plastificante.....	30
3.8.4.2.2	Efeito da umidade relativa.....	30
3.8.4.2.3	Avaliação do sensor.....	31
3.8.4.2.4	Avaliação do efeito de gases interferentes.....	32
Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....		33
4.1	Avaliação de espectros de absorção.....	33
4.2	Imobilização do reagente $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$	35
4.2.1	Vidro poroso Vycor®.....	35
4.2.2	Amberlite® XAD4.....	39
4.2.3	Membrana de Nafion® em filmes de poliéster.....	39
4.2.4	Matrizes PVC–plastificante.....	39
4.2.4.1	Preparação da fase sensora.....	40
4.2.4.2	Plastificantes.....	40
4.2.4.2.1	2-Etilhexil sebacato, EHS.....	41
4.2.4.2.2	Tributil fosfato, TBP.....	42
4.2.4.2.3	2-Nitrofenil octil éter, o–NPOE.....	43
4.2.4.3	Técnicas de Deposição.....	44

4.2.4.3.1	Técnica manual.....	44
4.2.4.3.2	Dip coating.....	46
4.2.4.4	Caracterização da fase sensora.....	49
4.2.4.4.1	Variação da concentração de Pd ₂ (dppm) ₂ Cl ₂ na matriz PVC–plastificante.....	50
4.2.4.4.2	Efeito da umidade relativa.....	53
4.2.4.4.3	Avaliação do sensor.....	55
4.2.4.5	Avaliação do efeito da gases interferentes.....	64
4.2.4.5.1	Óxido nitroso, N ₂ O.....	65
4.2.4.5.2	Óxido nítrico, NO ₂	68
4.2.4.5.3	Amônia gasosa, NH ₃	70
4.2.4.5.4	Cloro gasoso, Cl ₂	73
4.2.4.5.5	Ácido clorídrico gasoso, HCl.....	75
4.2.4.5.6	Sulfeto de hidrogênio, H ₂ S.....	76
4.2.4.5.7	Dióxido de enxofre, SO ₂	78
 Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas.....		85
 Capítulo 6 – Referências Bibliográficas.....		87

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Efeitos agudos na exposição humana ao monóxido de carbono.....9
- Tabela 2.** Composições das soluções utilizadas na preparação das matrizes PVC–plastificante.....28
- Tabela 3.** Propriedades físico-químicas do plastificante o-NPOE a 298 K.....43
- Tabela 4.** Limites de detecção e quantificação obtidos no desenvolvimento do sensor para a determinação de monóxido de carbono.....64
- Tabela 5.** Misturas preparadas em diferentes concentrações de CO e SO₂.....82

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de funcionamento de um sensor intrínseco.....5
- Figura 2.** Estrutura molecular determinada para o composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$. Os elipsóides identificam, segundo a cor, os elementos: vermelho: paládio; azul: fósforo; amarelo: cloro e branco: carbono.....13
- Figura 3.** Reação de inserção de CO no complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$14
- Figura 4.** Reação de inserção de SO_2 no complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$14
- Figura 5.** Fotografia da cela utilizada, onde (a) feixe bifurcado de fibras ópticas, (b) entrada de gás, (c) parte superior da cela, (d) parte inferior, (e) saída de gás para o descarte e (f) frasco coletor.....23
- Figura 6.** Esquema do misturador utilizado para a obtenção de diferentes concentrações de CO, na presença de umidade relativa, utilizando-se os umidificadores 1 e 2 e também de gases interferentes.....24
- Figura 7.** Controladores mássicos de fluxo que constituem o misturador de gases.....25
- Figura 8.** Espectros de absorção obtidos para soluções do complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ em diferentes concentrações de CO em espectrômetro *diode array* HP 8453.....33

- Figura 9.** Espectros de absorção obtidos para soluções do complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ em diferentes concentrações de CO no sistema de medidas de fibras ópticas.....34
- Figura 10.** Espectros $\text{N}_2\text{-CO}$ de uma placa do vidro poroso Vycor[®] com solução do complexo impregnada durante 30 minutos.....36
- Figura 11.** Espectros $\text{N}_2\text{-CO}$ obtidos para uma placa de vidro poroso Vycor[®] com tempo de impregnação da solução do complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ igual a 60 minutos.....37
- Figura 12.** Espectros $\text{N}_2\text{-CO}$ para uma placa de vidro com impregnação de 16 horas da solução do complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ contendo 10% de plastificante o-NPOE.....38
- Figura 13.** Estrutura molecular do plastificante EHS.....41
- Figura 14.** Espectros $\text{N}_2\text{-CO}$ obtidos para uma fase sensora preparada com o plastificante EHS.....41
- Figura 15.** Estrutura do plastificante TBP.....42
- Figura 16.** Espectros $\text{N}_2\text{-CO}$ obtidos para uma matriz PVC-plastificante preparada com TBP.....42
- Figura 17.** Estrutura molecular do plastificante o-NPOE.....43

- Figura 18.** Espectros N_2 -CO obtidos para uma fase sensora homogênea preparada através da técnica de deposição manual utilizando-se uma fonte *Ocean Optics*.....45
- Figura 19.** Espectros N_2 -CO obtidos para uma fase sensora heterogênea preparada através da técnica de deposição manual utilizando-se uma fonte *Ocean Optics*.....45
- Figura 20.** Fotografia de um filme homogêneo, à esquerda e à direita, um filme heterogêneo.....46
- Figura 21.** Espectros N_2 -CO obtidos para uma fase sensora preparada a partir da técnica de dip coating, com velocidade de emersão igual a 20 cm^{-1} e com 10 filmes sobrepostos de reagente utilizando-se poliéster como suporte e uma fonte *Ocean Optics*.....47
- Figura 22.** Espectros N_2 -CO obtidos para uma fase sensora suportada em fita adesiva, preparada através da técnica de dip coating utilizando-se uma fonte *Ocean Optics*.....48
- Figura 23.** Espectros brutos obtidos para N_2 e misturas contendo 2,0 e 4,0% de CO utilizando-se uma fonte *Oriel*.....49
- Figura 24.** Espectros N_2 -CO obtidos a partir de espectros brutos de misturas contendo 2,0 e 4,0% de CO.....50
- Figura 25.** Variação da intensidade de reflectância em função da concentração de $Pd_2(dppm)_2Cl_2$ em 510 nm.....51

- Figura 26.** Variação da intensidade de reflectância em função da concentração de $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ em 510 nm, excluindo-se 0 e 1% de CO.....52
- Figura 27.** Curvas N_2 -CO em função da concentração de CO obtidas em N_2 e ar sintético.....53
- Figura 28.** Curvas diferença de intensidade de reflectância em função da concentração de CO para ar seco (0% UR) e ar úmido (80% UR).....54
- Figura 29.** Estabilidade da fase sensora recém preparada em ensaios consecutivos, utilizando-se a fonte *Oriel*.....56
- Figura 30.** Estabilidade da fase sensora preparada 60 dias antes do ensaio em ensaios consecutivos, utilizando-se a fonte *Oriel*.....56
- Figura 31.** Estabilidade da fase sensora e reprodutibilidade das medidas para uma fase sensora recém preparada, utilizando-se uma fonte *Optron*.....58
- Figura 32.** Estabilidade da fase sensora e reprodutibilidade das medidas para uma fase sensora preparada 60 dias antes do ensaio utilizando-se uma fonte *Optron*.....59
- Figura 33.** Curva de intensidade de reflectância em função do tempo a 510 nm com inserções alternadas de N_2 e CO 2,5%.....60
- Figura 34.** Espectros de N_2 -CO obtidos para uma matriz PVC-plastificante em inserções crescentes de CO nas concentrações de 1,0 a 10%.....61

- Figura 35.** Curva analítica de calibração obtida em 510 nm na faixa entre 1,0 a 10% de CO.....62
- Figura 36.** Curva analítica para concentrações de CO entre 0 e 2,5%, (média de três replicatas; as barras de erros obtidas são menores que os pontos correspondentes à cada concentração de CO).....63
- Figura 37.** Curvas intensidade de reflectância em função do tempo obtidas para a exposição da fase sensora em N₂ e em N₂O 1000 ppm_v.....66
- Figura 38.** Intensidade de reflectância em função do tempo para CO 2,5% em N₂ e uma mistura contendo CO 2,5% de N₂O 1000 ppm_v.....67
- Figura 39.** Curvas de intensidade de reflectância em função do tempo para NO₂ 500 ppm_v e N₂.....69
- Figura 40.** Fotografias de fases sensoras, da esquerda para a direita uma fase sensora que não foi utilizada; uma fase sensora utilizada para a inserção de 50 ppm_v de NO₂ e 500 ppm_v NO₂.....70
- Figura 41.** Variação de intensidade de reflectância em função do tempo para uma fase sensora em contato com NH₃ 1000 ppm_v.....71
- Figura 42.** Curvas de intensidade de reflectância em função do tempo para NH₃ 1000 ppm_v, CO 2,5% e uma mistura contendo 2,5% de CO e 1000 ppm_v de NH₃.....72

- Figura 43.** Curvas de intensidade de reflectância em função do tempo em 510 nm para N_2 e Cl_2 10 ppm_v.....73
- Figura 44.** Esquema de reação entre o composto $Pd_2(dppm)_2Cl_2$ e uma molécula de X_2 (X = Cl, Br ou I).....74
- Figura 45.** Intensidade de reflectância em função do tempo para HCl 10 ppm_v....75
- Figura 46.** Reação entre o composto $Pd_2(dppm)_2Cl_2$ e uma molécula de HX (X = Cl, Br).....76
- Figura 47.** Intensidade de reflectância em função do tempo para H_2S 10 ppm_v...77
- Figura 48.** Esquema da reação entre $Pd_2(dppm)_2Cl_2$ e H_2S77
- Figura 49.** Espectros N_2 -CO para SO_2 em diferentes concentrações.....79
- Figura 50.** Curva analítica de calibração para diferentes concentrações de SO_2 ..80
- Figura 51.** Espectros N_2 -CO obtidos para CO na faixa de 0,5 a 2,5% e para SO_2 entre 20 e 100 ppm_v.....81
- Figura 52.** Espectros de misturas com diferentes concentrações de CO e SO_2 ...82

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 SENSORES QUÍMICOS

Um sensor químico é um dispositivo que transforma uma informação química de uma determinada espécie em um sinal analítico apropriado. Esta informação pode ser oriunda de uma reação química do analito ou de uma propriedade física do sistema a ser investigado [1].

Os sensores químicos contêm duas unidades fundamentais: um sistema receptor e um sistema transdutor. Na parte receptora do sensor, a informação química é transformada em uma forma de energia que pode ser medida pelo transdutor. Este, por sua vez, é o dispositivo capaz de transformar essa energia que traz a informação química em um sinal analítico que será medido [1].

O sistema receptor de um sensor químico pode ser baseado em vários princípios:

- *físico*: não ocorre reação química. Exemplos típicos baseiam-se em medidas de absorvância, índice de refração, condutividade ou temperatura;
- *químico*: há a ocorrência de uma reação química que gera uma mudança no sinal analítico;
- *bioquímico*: o sinal analítico é gerado a partir de um processo bioquímico.

De uma maneira geral, os sensores são operados sob condições bem definidas e controladas para analitos específicos em uma dada amostra. Assim sendo, o sinal do analito pode ser independente do sinal de outros componentes da amostra, permitindo, desta forma, a determinação do analito sem pré tratamento da amostra [1].

As características de um sensor ideal são: resposta rápida e reversível, elevada sensibilidade e seletividade, reprodutibilidade, tamanho pequeno (portátil), baixo custo e baixo consumo de energia [2,3].

Os sensores químicos podem ser classificados de acordo com o princípio de operação do sistema de transdução. Dentre eles estão os eletroquímicos e ópticos, sendo os primeiros os mais conhecidos [4].

Os dispositivos eletroquímicos transformam o efeito da interação eletroquímica entre o analito e o eletrodo em um sinal que pode ser medido. Entre os sensores eletroquímicos mais comuns estão os sensores voltamétricos e potenciométricos [1].

Os sensores baseados em transdutores ópticos transformam as mudanças nos fenômenos químicos, resultantes da interação do analito com a parte receptora. Podem ser divididos de acordo com a propriedade óptica aplicada [1]:

- absorvância;
- reflectância;
- luminescência;
- índice de refração e
- espalhamento de luz.

Baseados nas propriedades ópticas de reagentes imobilizados, os sensores químicos de fibras ópticas são dispositivos que utilizam as fibras ópticas para guiar a luz de uma fonte apropriada até a fase sensora, que contém um reagente imobilizado e sensível ao analito. Estes sensores têm sido muito utilizados em diversas áreas e seus principais aspectos serão discutidos a seguir.

1.1.1 SENSORES QUÍMICOS DE FIBRAS ÓPTICAS

Recentes avanços nas áreas de instrumentação analítica, modificação de superfícies e materiais permitiram o desenvolvimento de novos tipos de dispositivos [5]. Dentre eles, encontram-se os sensores químicos de fibras ópticas

[6,7], que geram na fase sensora um sinal óptico, o qual pode ser usualmente medido na forma de absorbância, reflectância ou fluorescência [5].

Os sensores químicos de fibras ópticas são também denominados de optrodos (eletrodos ópticos) [8] ou optodos [9-11], do grego, *οπτοδε*, que significa caminho óptico.

O princípio básico de funcionamento de um optodo é simples. A luz de uma fonte apropriada é introduzida em uma fibra óptica e guiada para interagir com a fase sensora. Esta interação resulta numa modificação do sinal óptico, que está relacionado com a informação química desejada; o sinal retorna pela mesma ou por outra fibra e é conduzido até um sistema de detecção de luz, para ser medido [5].

Os métodos que empregam sensores ópticos são baseados nas mudanças das propriedades ópticas do reagente imobilizado, por meio de medidas de reflexão, dispersão, difusão de luz, interferência, absorção, refração e difração. Quando um ou mais destes fenômenos ocorre, as mudanças nas propriedades ópticas resultam na modulação de uma ou mais das seguintes propriedades: comprimento de onda (cor), amplitude, fase ou polarização [6].

1.1.2 VANTAGENS E DESVANTAGENS

Em comparação com sensores convencionais, os optodos apresentam inúmeras vantagens [2,4,6,9,12-17]:

- não requerem o uso de um dispositivo de referência, como a potenciometria;
- possuem facilidade de miniaturização, permitindo o desenvolvimento de sensores pequenos (portáteis), leves e flexíveis;
- permitem determinações remotas;
- devido ao fato do sinal ser óptico, não sofrem interferências elétricas e magnéticas;
- as análises podem ser realizadas em tempo real;

- é possível o monitoramento simultâneo de diversos analitos, utilizando um mesmo sensor;
- muitos sensores são de fabricação simples e podem ter partes substituídas;

Apesar de todas estas vantagens, os sensores químicos de fibras ópticas podem apresentar as seguintes desvantagens [2,4,6,9,12-17]:

- a luz ambiente pode interferir nas determinações;
- podem apresentar tempo de vida útil limitado devido à lixiviação ou fotodegradação do reagente imobilizado;
- sensores com indicadores e reagentes quelantes imobilizados apresentam faixas dinâmicas limitadas quando comparados com eletrodos;
- alguns sensores podem apresentar tempos de resposta elevados.

1.1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS SENSORES QUÍMICOS DE FIBRAS ÓPTICAS

Os sensores químicos de fibras ópticas podem ser classificados de distintas formas. Uma delas, que considera a função das fibras ópticas no sensor, os classifica em extrínsecos e intrínsecos [4,6,7,17].

Os sensores intrínsecos são baseados no pressuposto de que as espécies químicas podem, de alguma maneira, alterar as propriedades de transmissão da luz na fibra óptica. Nestes sensores, o reagente é acoplado ao corpo da fibra e a área de amostragem atua como um elemento ativo do sensor. O analito a ser determinado altera as propriedades da fibra óptica fazendo com que a luz transmitida sofra uma variação em função da concentração do analito. Nestes sensores, é necessário que haja um contato direto entre a fibra óptica e a amostra, como mostra a Fig. 1.

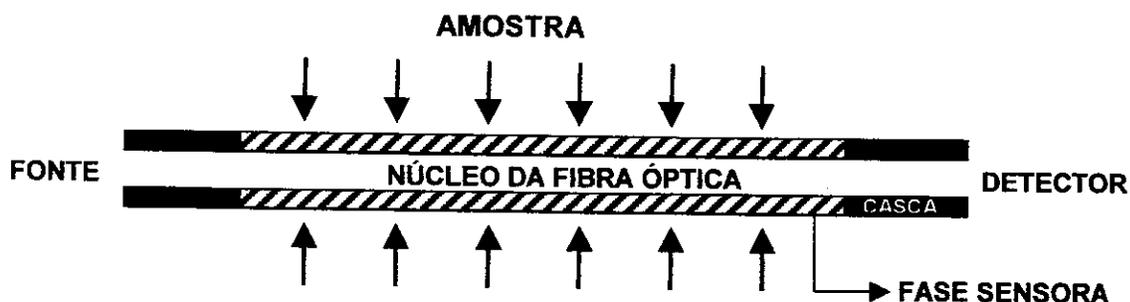


Figura 1. Esquema de funcionamento de um sensor intrínseco.

A fibra óptica é constituída por um núcleo e recoberto por uma casca. Para a construção de sensores intrínsecos, a casca é retirada e em seu lugar é imobilizada a fase sensora. Por este motivo, pode-se dizer que a fase sensora é a própria casca da fibra óptica. Estes sensores não são comumente utilizados, diferentemente dos extrínsecos que, por sua vez, apresentam o reagente sensível ao analito imobilizado na extremidade de um arranjo de fibras ópticas, sendo que a função das fibras é apenas a de conduzir a luz da fonte para a fase sensora e desta para o detector. Assim a fibra, neste tipo de sensor, é apenas um elemento passivo do sistema. É crucial nestes sensores o fato de que as características da fibra óptica não se modificam com a resposta do parâmetro a ser determinado [4,6].

1.1.4 FASE SENSORA

A fase sensora é um constituinte muito importante do optodos, porque é onde o reagente sensível ao analito está imobilizado para produzir um sinal óptico. A etapa de imobilização é essencial na construção dos sensores ópticos. Os reagentes sensíveis a um dado analito têm sido geralmente imobilizados em um suporte com a finalidade de adaptá-los à extremidade de fibras ópticas usadas na construção de optodos [18].

A imobilização desses reagentes pode ser feita de várias maneiras, entre as quais podem-se destacar os métodos físicos, que incluem os processos de oclusão, adsorção e atração eletrostática e os químicos, por meio de ligações covalentes entre o reagente imobilizado e o material que constitui o suporte [4,17].

A imobilização física do reagente por adsorção na superfície é a mais simples de ser efetuada, sendo, assim, empregada com regularidade. Entretanto, tem como principal desvantagem o baixo tempo de vida útil do sensor, pois o reagente pode ser facilmente lixiviado, dada que sua interação com o suporte é relativamente fraca [17]. A oclusão do reagente em uma matriz polimérica, embora, a princípio, possa aumentar o tempo de resposta do sensor em função da espessura da fase sensora, permite a obtenção de fases sensoras de maior durabilidade, pois o reagente permanece preso no interior do suporte, sendo lixiviado com dificuldade [5].

A imobilização covalente do reagente [5,11] na matriz é considerada eficiente, pois minimiza a perda do reagente por lixiviação. A literatura relata o uso de vários materiais poliméricos adequados para imobilizar o reagente covalentemente, sendo mais comumente utilizados os derivados da celulose [11,19,20]. As membranas assim obtidas oferecem optodos com tempos de resposta curtos, vida útil longa e grande estabilidade.

1.1.5 INSTRUMENTAÇÃO

A complexidade da instrumentação necessária aos sensores químicos de fibras ópticas depende das características e da aplicação do sensor. Geralmente, um conjunto completo de componentes (para uso com métodos de absorção, reflectância ou luminescência) envolve uma fonte de radiação eletromagnética, uma ou mais fibras ópticas para guiar a luz, um transdutor que produz um sinal elétrico em função da concentração da espécie química de interesse, uma unidade de processamento de sinal e um registrador do sinal [4,6,21]. Essa instrumentação

é a mais comumente utilizada, muito embora outros tipos também sejam empregados.

1.2 POLUENTES ATMOSFÉRICOS

A atmosfera é constituída por uma fina camada de gases. Excluindo-se a água, o ar atmosférico é constituído (em volume) por 78,1% de nitrogênio, 21,0% de oxigênio, 0,9% de argônio e 0,03% de dióxido de carbono. Normalmente, o ar contém 1-3% de vapor de água por volume. Ela contém também uma grande variedade de traços de gases em concentrações inferiores a 0,002%, incluindo, neônio, hélio, metano, criptônio e óxidos de nitrogênio [22].

Um grande número de poluentes inorgânicos gasosos entram na atmosfera como resultado das atividades humanas. Aqueles produzidos em maiores concentrações são CO, SO₂, NO e NO₂. Outros poluentes incluem: NH₃, N₂O, H₂S, Cl₂, HCl e HF [22]. Os poluentes atmosféricos são classificados em duas categorias: poluentes primários, quando emitidos diretamente pelas fontes (indústrias, automóveis, tratamento de resíduos) e poluentes secundários, formados por reações químicas entre poluentes primários e outros constituintes da atmosfera.

À emissão destes gases poluentes estão relacionadas diversas complicações para a saúde humana [23-31], além de impactos ambientais, como chuva ácida [32] e aumento da concentração de gases que causam o efeito estufa [28,32-34].

Desta maneira, há grande interesse em métodos para a determinação destes poluentes e os sensores químicos apresentam vantagens para este tipo de análise.

1.2.1 SENSORES PARA A DETERMINAÇÃO DE GASES

O interesse em monitorar a qualidade do ar, devido às elevadas emissões de poluentes industriais e gases tóxicos, aumentou a necessidade de desenvolvimento de sensores para esta finalidade [23,24]. Para o monitoramento ambiental são necessários sensores capazes de detectar seletivamente vários gases em baixas concentrações. O controle e monitoramento de poluentes são limitados pelos elevados custos das técnicas aceitas pela legislação [35].

Os sensores ópticos para a determinação de gases estão atraindo a atenção de pesquisadores devido ao fato de apresentarem diversas vantagens quando comparados com sensores eletroquímicos convencionais. Eles apresentam maior imunidade ao campo magnético, compatibilidade com fibras ópticas e é possível a detecção de vários gases utilizando-se o mesmo sensor, como mencionado anteriormente [25,36,37]. Exceto para alguns ambientes bem controlados, cada sensor individual não é sensível apenas a um gás, mas a resposta de um determinado sensor depende da concentração de diversos gases presentes no ambiente no qual a determinação está sendo realizada [38].

Desta maneira, a literatura relata inúmeros trabalhos de desenvolvimento de sensores químicos para a determinação de gases. Dentre eles, estão sensores eletroquímicos para a determinação de CO [39,40], N₂O [33], H₂S [26], SO₂ [41] e NO₂ [41], aqueles que utilizam semicondutores para a detecção de N₂O [28], CO [42] e H₂S [43] e os sensores ópticos para a determinação de CO [36,37], NO₂ [44], SO₂ [45] e NH₃ [27]. Como pode ser observado, os sensores ópticos também são uma alternativa para a detecção de diversos gases poluentes. Alguns sensores desenvolvidos para a detecção de monóxido de carbono, um gás tóxico que é emitido diariamente na atmosfera, serão discutidos a seguir.

1.3 MONÓXIDO DE CARBONO

O monóxido de carbono, produto da combustão incompleta de hidrocarbonetos, é um gás tóxico, incolor, inodoro e insípido [46-52] e importante constituinte da poluição do ar. As principais fontes de emissão deste gás são os veículos automotores e as indústrias [31,48,53,54].

Este gás tóxico apresenta efeitos significativos relacionados à saúde. Seu principal efeito é a redução da habilidade do sistema circulatório em transportar oxigênio para o organismo. As explicações para a toxicidade do monóxido de carbono são baseadas no fato que este gás é um ligante mais forte que o oxigênio para a hemoglobina e, assim, apresenta uma ligação cerca de 200 vezes mais forte. Por este motivo, em concentrações iguais dos dois gases, o sangue terá aproximadamente 200 vezes mais carboxihemoglobina (COHb) que oxihemoglobina (O₂Hb) [47,51,55-60]. Com a diminuição da concentração de O₂Hb, há uma limitação da capacidade de transporte de oxigênio para os tecidos, resultando em diversas complicações. Em conseqüência, pequenas quantidades de monóxido de carbono no ar são suficientes para que seus efeitos se manifestem.

Na Tabela 1 são apresentados alguns efeitos da exposição humana a este gás.

Tabela 1. Efeitos agudos na exposição humana ao monóxido de carbono [61].

<i>Concentração de CO (ppm_v)</i>	<i>Tempo de exposição (min)</i>	<i>Concentração de COHb (%)</i>	<i>Sintomas</i>
50	150	7	Dor de cabeça leve
100	120	12	Dor de cabeça moderada e tontura
250	120	25	Dor de cabeça severa e tontura
500	90	45	Náuseas, vômitos, colapso
1000	60	60	Coma
10000	5	95	Morte

Assim sendo, um monitoramento constante deste gás é requerido e, para tanto, faz-se necessário o desenvolvimento de procedimentos analíticos que sejam rápidos, confiáveis e de custos acessíveis.

1.3.1 SENSORES PARA A DETERMINAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO

Um sensor para a determinação de monóxido de carbono, assim como para qualquer analito, deve apresentar elevadas sensibilidade e seletividade mesmo na presença de outros gases, como H_2 , vapor de água, NO_x , SO_x e hidrocarbonetos [62,63].

A literatura apresenta diversos trabalhos de desenvolvimento de sensores para a determinação de monóxido de carbono [37,53,64-74], alguns dos quais serão brevemente discutidos a seguir.

Misra et al. [53] construíram um sensor baseado em filmes de polianilina para a determinação de monóxido de carbono. Filmes de polianilina não dopada e dopada com Fe-Al foram preparados em substratos de vidro, utilizando a técnica de deposição a vácuo. Uma composição estequiométrica de Fe-Al de 80:20 apresentou os melhores resultados para a detecção de CO. As mudanças nas características das curvas corrente-voltagem dos filmes dos polímeros foram utilizadas para a detecção de gases. Com a exposição de um fluxo de ar com diferentes concentrações de CO (0,02-30 ppm_v), um aumento de alguns mA na corrente foi observado. A concentração mínima detectada de CO foi de 0,2-0,4 ppm_v. Um tempo de resposta de 10 s foi observado. A interação que ocorre neste caso é o fenômeno de adsorção de CO nos filmes de polianilina. Algumas vantagens deste sensor incluem sua reutilização, operação à temperatura ambiente e, como consequência, sua vida útil é aumentada consideravelmente.

Saliba [67] desenvolveu um sensor óptico para a determinação de CO que possuía uma membrana preparada a partir de uma solução 0,4% de $PdCl_2$ em água e gelatina (1:1), sobre papel de filtro Whatman nº 1. Tempos de resposta de

6 min foram observados para amostras com altas concentrações de CO (acima de 20%, v/v) e de 20 min para baixas concentrações (4% v/v). Uma desvantagem do sensor em questão é que o mesmo é irreversível, porém pode ser aplicado em ambientes industriais na detecção de vazamentos de monóxido de carbono.

Um método colorimétrico para a determinação quantitativa de monóxido de carbono por reflectância difusa foi descrito por Matias [68]. Este método é baseado na redução do Mo(VI) proveniente do reagente indicador $H_8Si(Mo_2O_7)_6$ promovida pelo CO. Esta redução é acompanhada por uma mudança de coloração de amarelo claro para verde escuro de um papel de filtro branco e umidificado com a solução do indicador. Uma mistura gasosa contendo CO foi forçada a passar através desse filtro, iniciando assim a reação. A intensidade da cor produzida, medida através da técnica de reflectância difusa, foi proporcional à concentração de CO presente em gases exautores na faixa de 0,02 a 12% (v/v).

Wu et al. [69] propuseram um método baseado em partículas de ouro depositadas em óxido de cobalto como um sensor para CO. Os sólidos Co_3O_4 e Au/Co_3O_4 foram utilizados como fase sensora para um eletrólito sólido sensível a CO. Comparando-se com outros óxidos metálicos, o Co_3O_4 apresentou tempo de resposta curto (60 s) e alta sensibilidade a 130 °C, 200-1000 ppm_v de CO. A impregnação de nano partículas cristalinas de ouro melhorou o desempenho do sensor em discussão, diminuindo o tempo de resposta para 20 s.

Dixit et al.[70] desenvolveram um sensor para determinar monóxido de carbono baseado em filmes de polianilina. Sabe-se que a interação entre polímeros e gases polares resulta em mudanças de condutividade elétrica nas interfaces polímero/metal (o metal atua como dopante). Os polímeros semicondutores apresentam mudanças reversíveis nessa propriedade quando gases polares adsorvem na superfície destes materiais. O sinal é detectado como uma mudança da condutância que o polímero apresenta antes da interação com o gás. Devido a esta propriedade, a polianilina é utilizada na forma de filmes para a determinação de gases. Os filmes foram preparados através da técnica de deposição a vácuo. Fe-Al com concentrações específicas foram utilizados como dopante para tornar o filme de polianilina específico para a detecção de CO. O

filme com melhor desempenho apresentou espessura igual a 1000 Å. O sensor foi utilizado na investigação de diferentes gases, CO, HCN e NH₃, apresentando, porém, sensibilidade elevada apenas para o CO. Um tempo de resposta de 5 s foi observado. A concentração mínima de monóxido de carbono detectada pelo sensor foi de aproximadamente 10 ppm_v. Desta maneira, este sensor pode ser utilizado para monitoramento ambiental desta espécie.

Como pode ser observado, são diversos os sensores empregados na determinação de monóxido de carbono. Este trabalho pretende oferecer uma alternativa de construção de um sensor óptico para esta espécie baseada no complexo organometálico Pd₂(dppm)₂Cl₂, discutido a seguir.

1.4 COMPOSTO ORGANOMETÁLICO Pd₂(dppm)₂Cl₂

Uma família de compostos de fosfinas altamente reativas, incluindo os compostos Pd₂(dppm)₂Cl₂, Pd(dppm)₂(SnCl₃)Cl e Pd₂(dppm)₂(SnCl₃)₂, além dos análogos de Pt(I) têm atraído grande atenção em diversas áreas de pesquisa em Química [75,76]. Devido ao fato destes compostos de Pd(I) e Pt(I) apresentarem uma ligação simples metal-metal [75,77], sofrem diferentes tipos de reações, como adição, substituição e inserção [78,79].

A princípio, atribuiu-se que o complexo Pd₂(dppm)₂Cl₂ apresentasse estrutura com átomos de cloro em ponte, porém estudos espectroscópicos evidenciaram uma estrutura na qual os ligantes dppm (bis(difenilfosfino)metano) estão em ponte [80]. A estrutura das moléculas é composta de dois fragmentos Pd—Cl diretamente ligados por uma ligação simples metal-metal (comprimento de ligação de 2,699 Å) e dois ligantes dppm em ponte [75,79]. Para o complexo de Pt (I), o comprimento de ligação é um pouco menor, 2,652 Å [80].

Uma representação da estrutura do composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ é apresentada na Fig. 2.

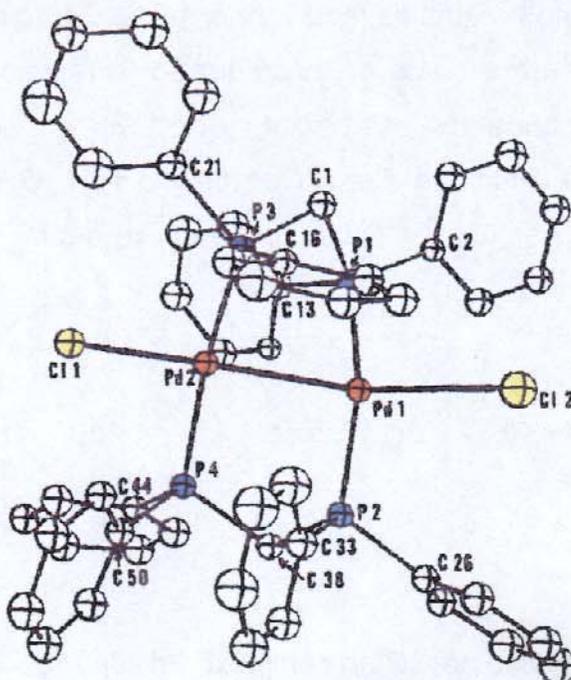


Figura 2. Estrutura molecular determinada para o composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ [80]. Os elipsóides identificam, segundo a cor, os elementos: vermelho: paládio; azul: fósforo; amarelo: cloro e branco: carbono.

O composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ é estável em ar durante semanas. No estado sólido, o composto é bastante estável, porém em solução, as bandas características de absorção podem ser observadas durante, no máximo, três dias, principalmente para concentrações maiores que $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ [75].

Dentre os diferentes tipos de reações que estes compostos sofrem, a literatura relata algumas reações de inserções de moléculas pequenas entre os átomos metálicos. Monóxido de carbono, dióxido de enxofre, isocianidas e íons diazônios [75,77-81] são algumas moléculas que se inserem na ligação metal-metal. Por outro lado, cloreto de estanho (II), conhecido por se inserir em algumas ligações metal-metal, reage preferivelmente com a ligação Pd-Cl que com a

ligação Pd–Pd no composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$, produzindo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2(\text{SnCl}_3)\text{Cl}$ e $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2(\text{SnCl}_3)_2$ [77]. Nitrilas e nitrogênio não reagem com estes compostos.

A inserção de monóxido de carbono na ligação meta-metal é reversível, resultando em um produto no qual os metais moveram-se aproximadamente 0,5 Å [80]. O espectro de infravermelho do aduto produzido na reação do composto com o gás forneceu uma banda de estiramento em 1638 cm^{-1} , indicando que a carbonila está em ponte entre os átomos de platina [80]. O esquema a seguir apresenta a reação de inserção de CO no complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$.

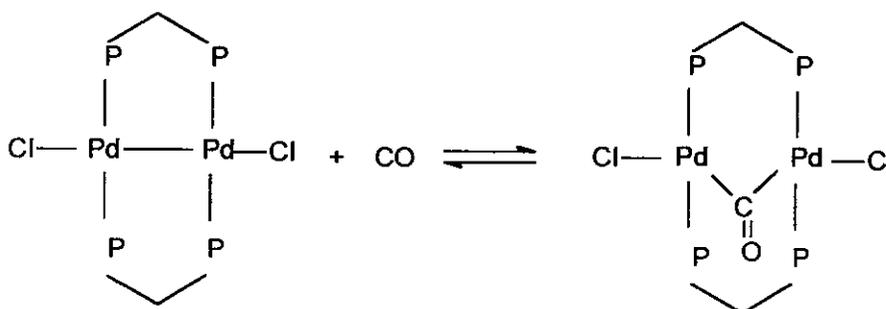


Figura 3. Reação de inserção de CO no complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$.

A inserção de dióxido de enxofre em uma solução de $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ em diclorometano, que também é reversível, resulta em uma mudança de coloração imediata de laranja para violeta [77,80]. Esta reação está apresentada na Fig. 4.

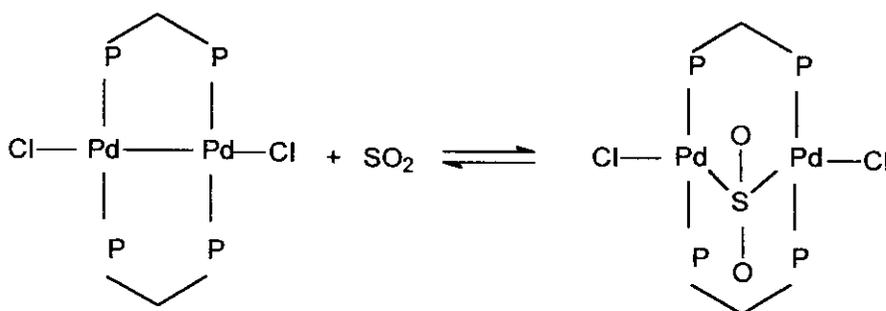


Figura 4. Reação de inserção de SO_2 no complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$.

O Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES/IQ/UNICAMP), liderado pelo Prof. Dr. Oswaldo L. Alves, baseado nas conhecidas propriedades do composto organometálico $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ reagir tanto com CO como com SO_2 , desenvolveu e verificou que este composto incorporado ao Vycor[®] responde para CO e SO_2 em diferentes comprimentos de onda, caracterizando-se, portanto, como uma fase sensora em potencial para a construção de um sensor óptico para o monitoramento dessas espécies [82].

Com o intuito de se utilizar o complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$, sintetizado por Gimenez [82], para a construção de um sensor químico de fibras ópticas para a determinação de monóxido de carbono, este trabalho tem a finalidade de desenvolver fases sensoras para este gás e otimizar o desempenho do sensor.

1.5 MATRIZES PVC–PLASTIFICANTES

Sabe-se que polímeros orgânicos e inorgânicos constituem importantes componentes de sensores ópticos. A imobilização do material reagente é uma etapa essencial na construção de muitos sensores ópticos e biossensores. Os materiais poliméricos também atuam como um suporte rígido para o reagente químico ativo, fornecendo uma cobertura protetora para os materiais e podem promover seletividade ao analito, atribuída a seus aspectos estruturais [18].

A escolha do polímero é feita através das suas características estruturais para a imobilização do reagente, sua estabilidade, permeabilidade ao analito e compatibilidade com a interface do sensor óptico. Essa escolha pode, então, ter um efeito pronunciado no desempenho do sensor e é governada por vários fatores [18].

Vários polímeros têm sido utilizados em sensores, como por exemplo siliconas, poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(tetrafluoretileno) (PTFE), Nafion[®], nylon, sol-géis e outros [18,83]. Polímeros hidrofóbicos podem ser usados para a

permeação de gases, enquanto que polímeros hidrofílicos são utilizados para a permeação de espécies iônicas [18].

O PVC é uma matriz adequada para encapsular reagentes. Apresenta boas propriedades mecânicas [84], homogeneidade, preparação simples [85] e é opticamente transparente. O PVC tem uma elevada massa molar (>100000) e forma estruturas em forma de gaiola que alojam o reagente dentro da matriz. As características apropriadas da matriz de PVC fazem com que ela seja ideal para a construção de sensores na determinação de gases, que podem exibir velocidades de difusão diferentes, permitindo interação seletiva do gás com o reagente imobilizado [18].

Na área química, as membranas de PVC plastificado são extensivamente utilizadas em eletrodos íon-seletivos [86-91]. Uma membrana típica consiste de 33% (em massa) de PVC e 66% de plastificante [86,92]. Estas membranas representam uma fase única homogênea, um líquido viscoso, no qual as moléculas do plastificante e cadeias de PVC são misturadas a nível molecular [87].

Um plastificante é uma substância comumente utilizada para aumentar a flexibilidade de polímeros com elevadas massas molares [83,84,93,94]. Os plastificantes são geralmente materiais líquidos orgânicos, estáveis, com alto ponto de ebulição, que penetram na matriz polimérica e se tornam uma parte integral do polímero [93]. Os plastificantes mais extensamente utilizados têm baixa massa molar (conhecidos como plastificantes monoméricos), em contraste com plastificantes poliméricos que são geralmente poliestéres saturados [83,85,94].

Estes materiais são introduzidos na parte amorfa do polímero [83,95], enquanto a estrutura e o tamanho da parte cristalina permanecem inalterados. Espera-se que os plastificantes reduzam a dureza, densidade, viscosidade, temperatura de transição vítrea e outras características do polímero; ao mesmo tempo, aumentam sua flexibilidade, alongação a quebra, resistência e constante dielétrica [83,85,96]. Os plastificantes que têm baixa massa molar e um número pequeno de grupos polares geralmente fornecem maior flexibilidade e plastificação.

A escolha do plastificante para ser utilizado com um determinado polímero é baseada nos seguintes critérios [83,88,91]:

- elevada lipofilicidade;
- compatibilidade do plastificante com um determinado polímero;
- solubilidade na membrana polimérica e não migração dessa fase;
- seletividade;
- propriedades mecânicas, elétricas e térmicas desejadas para o produto final e
- toxicidade.

A lixiviação e migração de moléculas de plastificante de um polímero são parâmetros que determinam a vida útil do material. Lixiviação, por definição, se refere à remoção de um substrato de um sólido via um meio de extração líquida. Migração, por outro lado, se refere a qualquer método pelo qual um componente deixa o material para uma fase líquida, sólida ou gasosa [83].

Para os sensores ópticos e eletroquímicos, os polímeros e plastificantes apresentam grande efeito em suas respostas. A lipofilicidade e polaridade de um plastificante pode aumentar a seletividade de um eletrodo íon-seletivo [97].

Sob dadas condições, a permanência de um plastificante em uma matriz flexível de PVC depende de três fatores principais que incluem estrutura, massa molar/viscosidade e polaridade. Plastificantes ramificados são mais permanentes que os equivalentes lineares, pois a ramificação tende a retardar o movimento do plastificante dentro da matriz polimérica, dificultando sua migração ou remoção por volatilização ou extração [85].

Neste trabalho, utilizou-se três plastificantes com características estruturais distintas, que proporcionaram diferentes interações com o reagente organometálico $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$. Estes aspectos serão discutidos no Capítulo 4.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a avaliação do complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ no desenvolvimento de um sensor óptico para a determinação de monóxido de carbono. No sentido de otimizar o desempenho do sensor, foram avaliados alguns parâmetros, tais como tipo de suporte para o reagente, técnica de imobilização e plastificante.

Para a caracterização da fase sensora avaliou-se a concentração do reagente, a repetibilidade das medidas, seletividade, sensibilidade, além de tempo de resposta, faixa linear, limites de detecção e quantificação e tempo de vida útil.

Além disso, o efeito de umidade relativa do ar e alguns gases (N_2O , NO_2 , HCl , Cl_2 , NH_3 , H_2S e SO_2) foi avaliado para verificar se os mesmos interferem na resposta para CO .

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os experimentos foram realizados com reagentes de pureza analítica, seguindo-se padronizações e procedimentos recomendados pela literatura. O reagente $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ utilizado no decorrer deste trabalho foi obtido no LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido, sintetizado por Gimenez em trabalho anterior [82].

3.2. AVALIAÇÃO DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$

Preparou-se soluções do complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ em CH_2Cl_2 (*Mallinckrodt Chemicals*) com concentração igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e em seguida inseriu-se monóxido de carbono (*White Martins*), durante 10 minutos, nas seguintes concentrações 0,9; 2,8; 6,9 e 100% para verificar as bandas de absorção antes e após a inserção do gás. Utilizou-se o espectrotômetro *diode array HP 8453* e o sistema de fibras ópticas (*Ocean Optics*) com espectrofotômetro *USB2000* para verificar a influência das fibras ópticas nos espectros.

3.3. SISTEMA DE MEDIDAS

O espectrofotômetro utilizado no sistema de medidas foi o *Ocean Optics USB2000*. Neste instrumento, os espectros são obtidos de forma contínua sendo registrados em um tempo determinado para posterior avaliação.

Para as medidas de intensidade de reflectância da fase sensora exposta a diferentes concentrações de CO, utilizou-se uma fonte *Oriel (77567)* e um feixe bifurcado de fibras ópticas (*Ocean Optics*). Um feixe capta a luz proveniente da fonte de luz visível e a leva até a cela contendo a fase sensora; outro feixe leva a luz refletida a partir da cela até o espectrofotômetro. Este por sua vez, está conectado a um microcomputador, onde o sinal é registrado na forma de espectros através do programa computacional *OO/Base32*.

3.4. CELA DE MEDIDAS

Uma cela de medidas com geometria de fácil manuseio foi construída com o objetivo de se obter o melhor desempenho para os sinais obtidos para as diferentes fases sensoras analisadas, como mostra a Fig. 5.

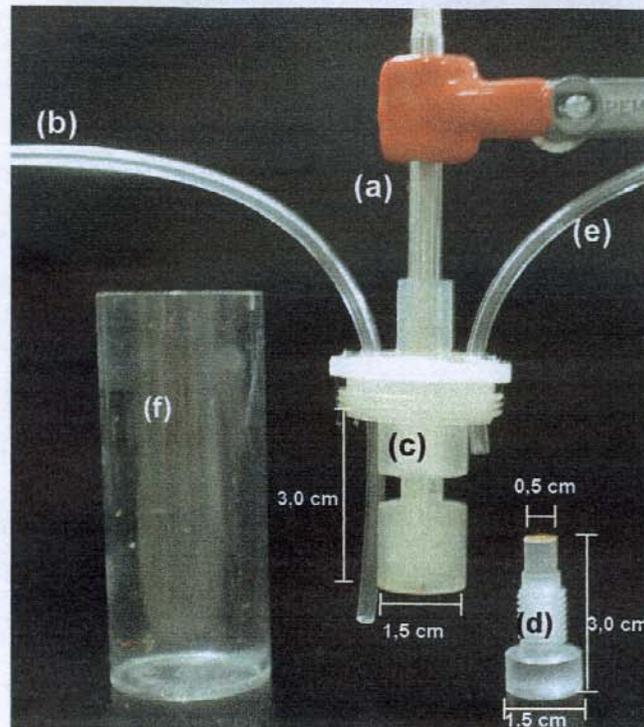


Figura 5. Fotografia da cela utilizada, onde (a) feixe bifurcado de fibras ópticas, (b) entrada de gás, (c) parte superior da cela, (d) parte inferior, (e) saída de gás para o descarte e (f) frasco coletor.

Como pode ser observado, esta cela é composta de duas partes. Uma superior, na qual o feixe de fibras ópticas está acoplado, e uma inferior, onde a fase sensora é acomodada. Esta parte inferior atua como um parafuso, podendo ser encaixada na parte superior em diferentes posições. Este ajuste é feito de maneira que se obtenha uma maior intensidade de reflectância.

A cela é colocada em um frasco de 50 mL contendo a entrada e saída de gás. Dessa forma, o ambiente contendo a fase sensora é saturado com diferentes concentrações do gás e as medidas podem ser realizadas.

3.5 MISTURADOR DE GASES

Construiu-se um misturador de gases, contendo controladores mássicos de fluxo e um módulo de controle (*Aalborg*), no qual é possível obter vazões controladas e misturas com mais de duas espécies de gases. A vazão total utilizada em todos os experimentos foi igual a 500 mL min^{-1} . Um esquema do misturador e uma fotografia dos controladores são apresentados nas Figs. 6 e 7, respectivamente.

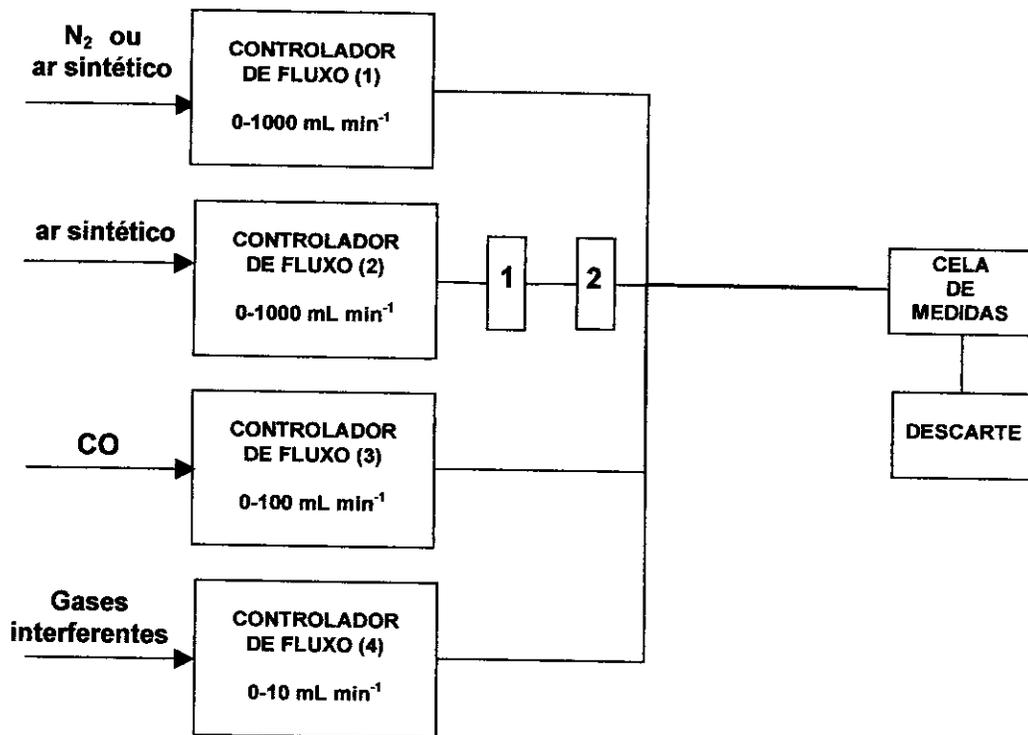


Figura 6. Esquema do misturador utilizado para a obtenção de diferentes concentrações de CO, na presença de umidade relativa, utilizando-se os umidificadores 1 e 2 e também de gases interferentes.

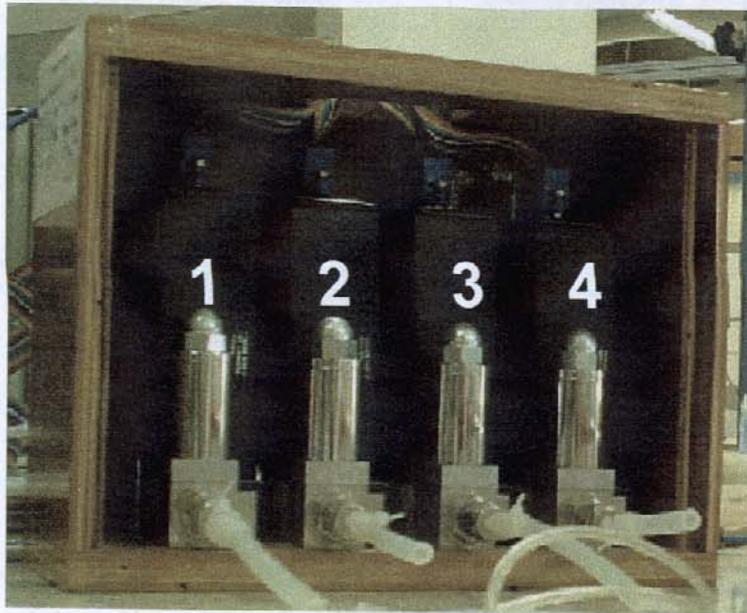


Figura 7. Controladores mássicos de fluxo que constituem o misturador de gases.

3.6 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA

Os espectros de reflectância obtidos para as misturas contendo diferentes concentrações de CO e também para N_2 não foram avaliados na sua forma bruta. Em todas as determinações, realizou-se a diferença entre as intensidades de reflectância dos espectros obtidas em N_2 e aquelas obtidas em diferentes concentrações de CO (denominadas no texto como curvas N_2 -CO ou espectros N_2 -CO). Assim sendo, as diferenças N_2 -CO foram avaliadas e a partir destes espectros diversas informações puderam ser obtidas. O tempo de exposição das fases sensoras às misturas contendo diferentes concentrações de CO foi de 10 minutos antes de se obter o espectro de intensidade de reflectância. Para N_2 ou ar, este tempo foi de 15 minutos. Utilizou-se monóxido de carbono 20% (*White Martins*) para as posteriores diluições desejadas.

3.7 PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DO REAGENTE Pd₂(dppm)₂Cl₂

Preparou-se soluções de diferentes concentrações ($1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) do complexo Pd₂(dppm)₂Cl₂ em CH₂Cl₂ para serem incorporadas, posteriormente, em diferentes suportes.

3.8 IMOBILIZAÇÃO DO REAGENTE Pd₂(dppm)₂Cl₂

3.8.1 LÂMINAS DO VIDRO POROSO VYCOR[®]

O procedimento utilizado no tratamento das lâminas de vidro poroso Vycor[®] é descrito por Gimenez [82]. Este procedimento de limpeza consiste em inserir as lâminas previamente cortadas em formato circular (4,0 mm de diâmetro) e com espessura igual a 1,0 mm em 20 mL de HCl (*Synth*) 2,0 mol L⁻¹ durante 30 minutos; lavá-las com água destilada, e, em seguida, inseri-las em 20 mL de acetona (*Aldrich*) por mais 30 minutos e, então, secar ao ar. Uma vez secas, estas lâminas foram colocadas em mufla a 550 °C durante 72 h, completando o processo de limpeza.

A impregnação do complexo nas lâminas de vidro foi realizada por meio da imersão destas, após o tratamento, em solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ do referido composto em CH₂Cl₂ contendo 100 µL do plastificante 2-nitrofenil octil éter (o-NPOE) (*Aldrich*), em frascos Schlenk, à temperatura ambiente, durante diferentes intervalos de tempo, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 e 16 h. O excesso de solvente foi removido e as placas foram acondicionadas em dessecador até o momento de serem utilizadas.

3.8.2 AMBERLITE® XAD4

O procedimento de limpeza dos grânulos da resina consiste em lavá-los com HCl (*Synth*) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e metanol (*Aldrich*). Após este procedimento, adicionou-se 500 mg dos grânulos em 1,00 mL das soluções do complexo. Tempos de impregnação iguais a 2, 4 e 6 horas foram analisados a fim de determinar a melhor adsorção desta fase sensora em desenvolvimento.

3.8.3 MEMBRANA DE NAFION® EM FILMES DE POLIÉSTER

O Nafion® (*Aldrich*) é um polímero de troca iônica perfluorosulfonado, higroscópico, sendo encontrado comercialmente na forma de filmes ou em solução hidro-alcóolica (5% m/m em álcoois de baixa massa molar com 10% de água).

Com o auxílio de uma micropipeta, preparou-se um filme do polímero em poliéster (transparências utilizadas em retro-projetores), utilizando-se 20 μL do referido polímero. Após a secagem do Nafion®, introduziu-se a folha de poliéster em soluções do complexo nas concentrações $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

3.8.4 MATRIZES DE PVC-PLASTIFICANTE

Utilizou-se PVC de alta massa molecular (*Aldrich*), um plastificante, o reagente e solventes para a preparação das matrizes. Os plastificantes utilizados na preparação das matrizes foram: 2-nitrofenil octil éter (o-NPOE) (*Aldrich*), Bis (2-etilhexil) sebacato (EHS) (*Aldrich*) e Tributil fosfato (TBP) (*Aldrich*). Diversas

concentrações dos reagentes utilizados foram avaliadas, sempre empregando uma massa total dos componentes igual a 100 mg.

Para a preparação das soluções do complexo e do polímero foi necessário dissolver cada componente individualmente em um determinado solvente. O complexo foi dissolvido em CH_2Cl_2 enquanto o polímero PVC em tetrahidrofurano, THF (*Synth*). Após os sólidos estarem completamente dissolvidos, os mesmos foram misturados e após a homogeneização total das soluções, adicionou-se a quantidade necessária do plastificante.

Na Tabela 2 são apresentadas as composições de cada matriz investigada.

Tabela 2. Composições das soluções utilizadas na preparação das matrizes PVC-plastificante.

<i>Fase sensora</i>	<i>PVC (%)</i>	<i>$\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ (%)</i>	<i>Plastificante (%)</i>
A	30	8	62
B	25	8	67
C	20	8	72
D	10	10	80
E	5	10	85
F	25	10	65
G	20	10	70
H	15	10	75

3.8.4.1 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Para a deposição das soluções descritas anteriormente foram analisadas duas técnicas distintas.

A) TÉCNICA MANUAL

Esta técnica consiste em depositar a solução em um determinado suporte utilizando-se uma micropipeta. Adicionou-se 10 μL das soluções sobre um filme de poliéster, que atuou somente como suporte. Após a evaporação do solvente e secagem por 24 horas, as fases sensoras foram armazenadas em um dessecador e ao abrigo de luz até a utilização das mesmas.

Para esta técnica, utilizou-se somente o filme de poliéster como suporte.

B) DIP COATING

Com a finalidade de se obter filmes homogêneos, utilizou-se a técnica de deposição denominada *dip coating*. Esta técnica consiste em inserir o suporte em uma solução do reagente de interesse e emergi-lo em uma velocidade conhecida e controlada.

As velocidades estudadas foram: 0,4; 8,0; 12; 16 e 20 cm min^{-1} . Foram avaliadas fases sensoras contendo 1, 4, 6 e 10 filmes sobrepostos do reagente. O instrumento (*Construmaq*) utilizado pertence ao Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES).

Além do poliéster como suporte, utilizou-se também fita adesiva em uma das faces desse filme a fim de obter filme em apenas um lado do suporte. Esta fita também foi utilizada como um suporte para o reagente. Utilizou-se a fita adesiva *Tapex* da marca *Adere*[®].

3.8.4.2 CARACTERIZAÇÃO DA FASE SENSORA

Otimizada a composição da fase sensora que apresentou o melhor desempenho para as respostas em diferentes concentrações de monóxido de carbono, alguns ensaios foram realizados a fim de caracterizá-la em N₂. Para a absorção do monóxido de carbono que foi descartado após a passagem pela cela de medidas, utilizou-se uma solução de KMnO₄ (J. T. Baker) 0,02 mol L⁻¹.

3.8.4.2.1 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO COMPLEXO Pd₂(dppm)₂Cl₂ NA MATRIZ PVC-PLASTIFICANTE

Determinada a melhor relação PVC-plastificante para as matrizes, variou-se a concentração do composto Pd₂(dppm)₂Cl₂ a fim de verificar o desempenho destas fases sensoras frente às diferentes concentrações de CO analisadas. As concentrações estudadas do complexo foram 6, 8, 10, 12 e 14%.

3.8.4.2.2 EFEITO DA UMIDADE RELATIVA

A influência da umidade relativa (UR) foi analisada a fim de verificar se a mesma interfere na resposta para CO. Para tal estudo, utilizou-se o esquema de misturador de gases contendo os umidificadores, como mostra a Fig. 6. O primeiro umidificador continha 20 mL de água e o segundo permaneceu vazio para garantir que não houvesse passagem de água para a cela de medidas, podendo gerar assim, resultados errôneos. O controlador mássico 1 foi utilizado para a passagem do fluxo de ar sintético seco, o controlador 2, para a passagem do fluxo de ar

úmido e, finalmente, o controlador 3 foi utilizado para a passagem do analito, monóxido de carbono. Com o auxílio de um higrômetro, determinou-se a porcentagem de umidade relativa gerada no sistema, 80%.

3.8.4.2.3 AVALIAÇÃO DO SENSOR

Para a avaliação da repetibilidade das medidas e estabilidade da resposta da fase sensora, utilizou-se uma mesma membrana durante 3 dias consecutivos de ensaios. Em cada ensaio realizou-se 15 inserções de CO 2,5% (15 minutos) alternadas com N₂ (15 minutos). Utilizou-se uma fase sensora recém preparada e outra preparada dois meses antes do ensaio, para verificar a estabilidade da fase sensora.

Para avaliar o tempo de resposta ($t_{90\%}$), fixou-se o comprimento de onda no qual há maior variação na intensidade de reflectância e inseriu-se CO 2,5% e N₂ alternadamente.

Para a avaliação da faixa linear de resposta adotou-se o seguinte procedimento: iniciando-se com a inserção de N₂ durante 20 minutos, inseriu-se CO variando-se, de maneira crescente, na faixa de concentração 1 a 10% e 0,5 a 2,5%. A partir das curvas N₂-CO obtidas para as diferentes concentrações do gás, construiu-se uma curva analítica de intensidade de reflectância x concentração de CO. A partir desta curva, verificou-se a faixa linear de resposta da fase sensora, limites de detecção e quantificação para a fase sensora em desenvolvimento.

3.8.4.2.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE GASES INTERFERENTES

Diferentes gases foram estudados como possíveis interferentes na resposta para o monóxido de carbono. Para cada gás foi necessário utilizar uma solução absorvente adequada na saída da cela de detecção [98].

O procedimento adotado para a avaliação destes gases interferentes foi inserir o gás na concentração de 10 ppm_v e verificar se a fase sensora responderá para o referido gás. Em seguida, aumentou-se a concentração do gás para 500 ppm_v ou 1000 ppm_v, observando qual o comportamento da fase sensora frente a diferentes concentrações de interferente. Foram avaliados N₂O, NO₂, NH₃, Cl₂, HCl, H₂S e SO₂, todos obtidos da *White Martins* e com concentrações iguais a 1000 ppm_v.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO

Antes de avaliar os suportes para a imobilização do reagente, foram preparadas soluções do mesmo em CH_2Cl_2 para a obtenção de espectros de absorção na região UV-VIS, com o intuito de verificar a região de comprimento de onda na qual há variação no espectro quando ocorre a inserção do monóxido de carbono. Para isto, utilizou-se soluções $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sem inserção de CO e também na presença de CO em diferentes concentrações. Os espectros obtidos no espectrômetro HP 8453 e no sistema de medidas estão apresentados nas Figs. 8 e 9, respectivamente.

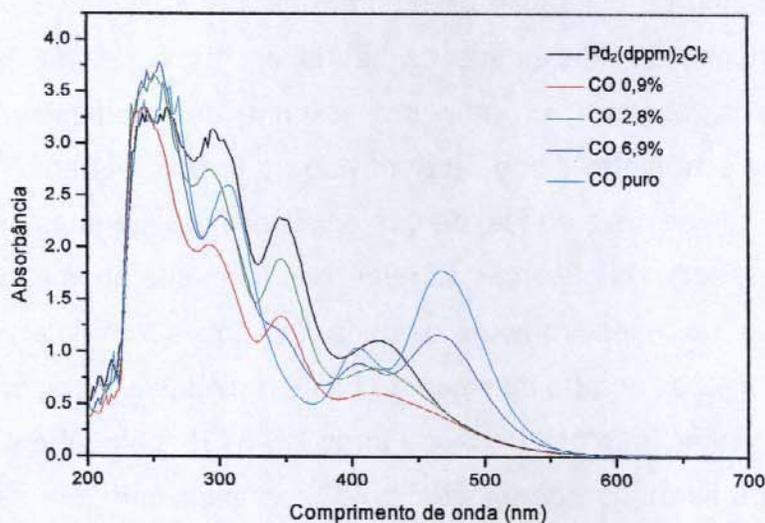


Figura 8. Espectros de absorção obtidos para soluções do complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ em diferentes concentrações de CO em espectrômetro *diode array* HP 8453.

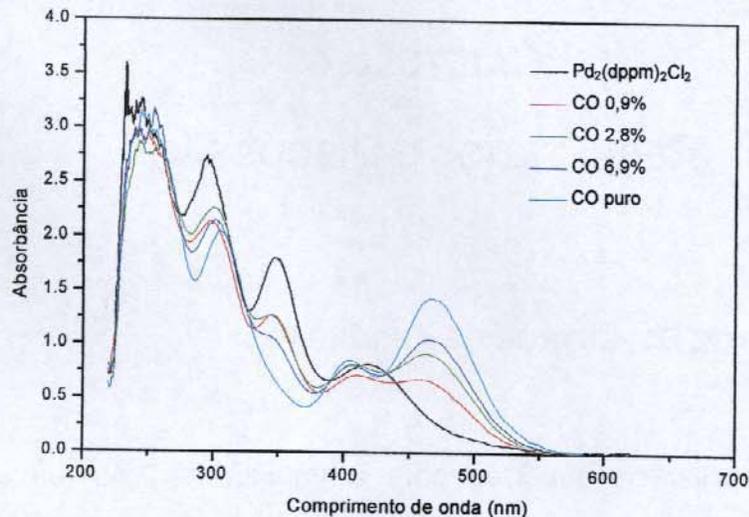


Figura 9. Espectros de absorção obtidos para soluções do complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ em diferentes concentrações de CO no sistema de medidas de fibras ópticas.

Como pode ser observado, o perfil dos espectros obtidos nos dois instrumentos apresentou muitas semelhanças. De acordo com Gimenez [82], após o contato com o gás, surge uma banda em torno de 468 nm, que se manifesta visualmente pela mudança de coloração de amarelo para alaranjado. É possível observar que as variações de intensidade na banda em torno de 468 nm são maiores nos espectros obtidos a partir do sistema de medidas quando comparadas com o espectrômetro diode array devido ao tempo requerido para a realização da medida. Isto se deve ao fato de que no sistema de medidas de fibras ópticas o registro do espectro de absorção foi feito imediatamente após a inserção de CO, enquanto que no espectrômetro diode array houve um intervalo de aproximadamente 15 minutos entre a inserção do gás e a medida. O comprimento de onda observado no espectrofotômetro diode array HP 8453 foi igual a 464 nm, enquanto no sistema de fibras ópticas foi igual a 466 nm, indicando que as fibras ópticas empregadas não contribuem significativamente no sinal de referência. Esta modificação está de acordo com os resultados prévios que descrevem a reação, evidenciando também neste caso o sucesso da inserção.

Após este estudo preliminar nas soluções, iniciou-se o processo de incorporação do reagente $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ nos diferentes suportes anteriormente mencionados.

4.2 IMOBILIZAÇÃO DO REAGENTE $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$

4.2.1 VIDRO POROSO VYCOR[®]

Gimenez [82] mostrou que o complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ não responde de maneira satisfatória para o gás monóxido de carbono quando está imobilizado no vidro poroso Vycor[®]. A mudança no espectro de absorção ocorre em períodos muito longos (3 h) após a inserção do CO.

A fim de otimizar este parâmetro, o plastificante *o*-NPOE, que atua como solvente do complexo, foi utilizado para avaliar a resposta da fase sensora em diferentes concentrações do gás. O tempo de impregnação influencia a quantidade de reagente imobilizado e, portanto, a cor da fase sensora obtida, podendo proporcionar maiores valores de intensidade de reflectância. A variação de intensidade nos espectros $\text{N}_2\text{-CO}$ não foi muito intensa quando o tempo de impregnação foi de 0,5 h. Este curto período de impregnação proporcionou uma coloração laranja bastante clara nas placas, havendo, provavelmente uma quantidade pequena do complexo que, como consequência, reagiu com pouca quantidade do gás. A Fig. 10 apresenta os espectros $\text{N}_2\text{-CO}$ para uma placa do vidro poroso impregnada durante 30 minutos com solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo e 10% de plastificante.

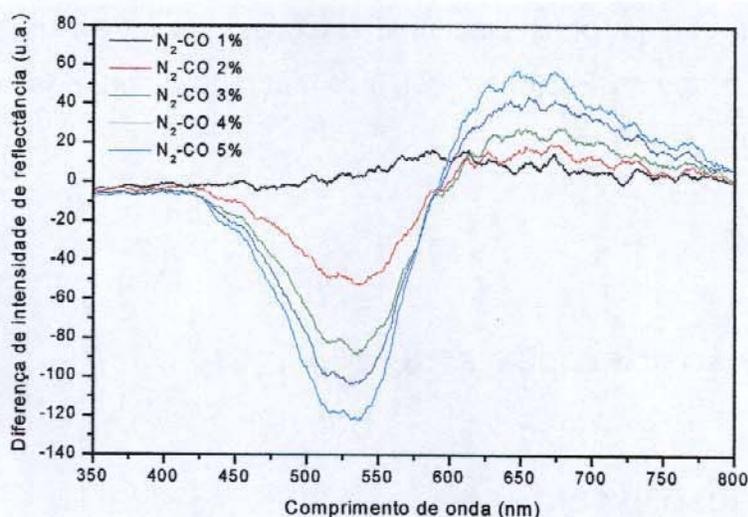


Figura 10. Espectros N₂-CO de uma placa do vidro poroso Vycor[®] com solução do complexo impregnada durante 30 minutos.

Pode-se observar que as curvas apresentam distribuição e separação satisfatórias nas diferentes concentrações de gás analisadas, apesar das bandas não estarem muito bem definidas. Observa-se também a presença de duas regiões de comprimento de onda nas quais ocorrem mudanças no espectro com o aumento da concentração de CO. Essas regiões estão separadas por um ponto isobéstico, que ocorre em torno 600 nm. Na primeira região, o comprimento de onda no qual há maior variação na intensidade de reflectância é igual a 525 nm, valor um pouco maior que aquele obtido para a solução, provavelmente devido à impregnação do complexo no vidro poroso e da utilização do plastificante *o*-NPOE como solvente para o Pd₂(dppm)₂Cl₂. Na segunda região, esse comprimento é igual a 650 nm. Em ambas regiões, entretanto, a variação de intensidade, não é muito grande, que pode ser consequência da quantidade de reagente imobilizado. Era de se esperar que as diferenças N₂-CO resultassem em uma distribuição invertida das curvas, ou seja, uma mistura contendo 5% de CO deveria apresentar um maior sinal de reflectância quando comparado com as outras misturas. Uma explicação para esta inversão pode ser dada com base na interação do complexo com o vidro poroso e do uso do *o*-NPOE como solvente para o Pd₂(dppm)₂Cl₂, modificando, assim, as propriedades ópticas da fase sensora. Devido ao fato das

bandas não estarem muito bem definidas e da pequena variação de intensidade de reflectância em função da concentração de CO, esta fase sensora baseada no vidro poroso com solução impregnada durante 30 minutos foi descartada de futuros estudos.

Para 60 minutos de impregnação houve uma maior variação na intensidade de reflectância, quando comparada com 30 minutos, como pode ser visualizado na Fig. 11.

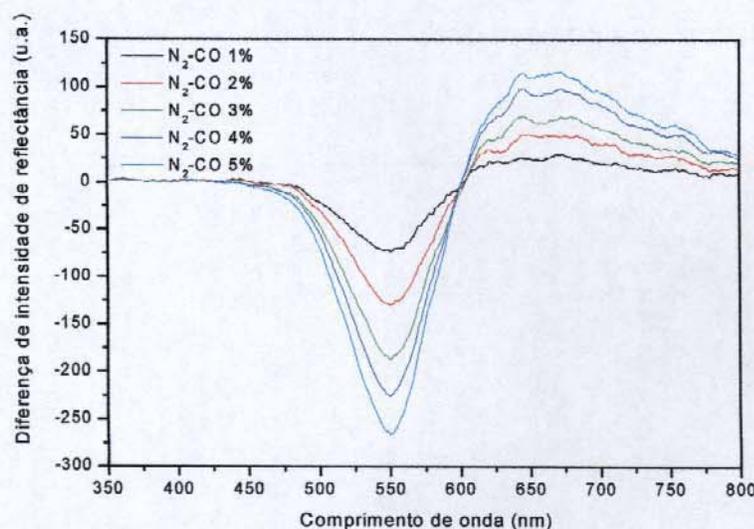


Figura 11. Espectros N₂-CO obtidos para uma placa de vidro poroso Vycor[®] com tempo de impregnação da solução do complexo Pd₂(dppm)₂Cl₂ igual a 60 minutos.

Diferentemente da impregnação anterior, as bandas nas quais ocorrem mudanças estão em 550 e 660 nm, provavelmente devido à maior quantidade de reagente imobilizado. Neste caso, o ponto isobéptico está melhor definido, quando comparado com a Fig. 10. A variação de intensidade de reflectância em 550 nm é grande, cerca de 300 unidades, para a faixa de CO analisada. Entretanto, esta fase sensora apresentou resposta irreversível para monóxido de carbono, fato que impediu que a mesma fosse analisada detalhadamente.

Desconsiderando-se o fato da reversibilidade da fase sensora, os resultados obtidos para 16 h de impregnação também não foram satisfatórios. Isto pode ser devido ao fato da intensa coloração das placas. Neste caso, praticamente não houve resposta para as concentrações analisadas na região anterior ao ponto isobéptico, como mostra a Fig. 12. Nessa região, o comprimento de onda no qual houve maior variação de intensidade de reflectância foi igual a 575 nm. A resposta na região posterior ao ponto isobéptico apresentou grande variação de intensidade de reflectância no comprimento de onda de interesse, 670 nm. Entretanto, a resposta da fase sensora também se mostrou irreversível, sendo descartada dos estudos.

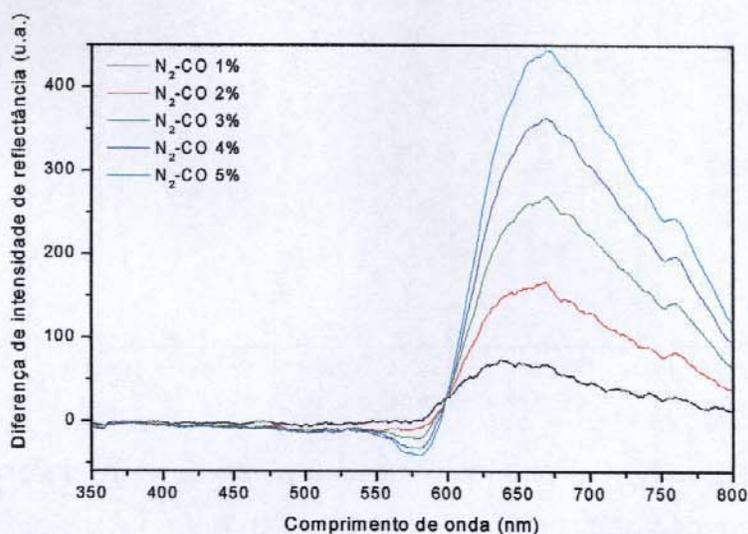


Figura 12. Espectros N₂-CO para uma placa de vidro com impregnação de 16 horas da solução do complexo Pd₂(dppm)₂Cl₂ contendo 10% de plastificante o-NPOE.

Desta maneira, esta fase sensora baseada no vidro poroso Vycor[®] não atende às características necessárias para ser utilizada em sensores ópticos, onde a reversibilidade nas reações envolvidas é um parâmetro extremamente importante e desejado.

4.2.2 AMBERLITE® XAD4

Ambertile® XAD4 é um adsorvente polimérico (copolímero estireno-divinilbenzeno) na forma de grânulos brancos. É um polímero não iônico cujas propriedades de adsorção derivam da sua estrutura e apresenta elevada área superficial devido à natureza aromática na sua superfície. A sua estrutura permite excelente estabilidade física, química e térmica [99].

O polímero Amberlite® XAD4 não forneceu resultados satisfatórios na imobilização do reagente, não havendo dessa forma, uma interação eficiente. Assim sendo, a coloração da fase sensora resultante foi pouco intensa e, desta maneira, não foi possível utilizá-la para a proposta deste trabalho. Por este motivo, este suporte foi descartado.

4.2.3 MEMBRANA DE NAFION® EM FILMES DE POLIÉSTER

Após a secagem do Nafion® sobre o filme de poliéster, este foi imerso em uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de Pd₂(dppm)₂Cl₂ em CH₂Cl₂. O filme de Nafion® dissolveu-se no solvente e, desta forma, não foi possível utilizar este suporte no processo de imobilização.

4.2.4 MATRIZES PVC–PLASTIFICANTE

De acordo com os experimentos realizados para as matrizes analisadas (Tabela 1), aquela que apresentou melhores resultados foi a **matriz D** (contendo 10% de Pd₂(dppm)₂Cl₂, 10% de PVC e 80% de o-NPOE), preparada a partir de uma solução com concentração 0,02 mol L⁻¹ do complexo Pd₂(dppm)₂Cl₂. Em

trabalho anterior realizado por Lima et al. [45], uma fase sensora (*matriz C*) contendo 8% de $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$, 20% de PVC e 72% de o-NPOE não respondeu para CO 1000 ppm_v. Assim sendo, a quantidade de plastificante influencia a seletividade da fase sensora.

A *matriz D* foi avaliada em diferentes suportes e utilizando-se diferentes plastificantes na sua composição. Os resultados obtidos para cada um deles são discutidos na seqüência.

4.2.4.1 PREPARAÇÃO DA FASE SENSORA

Os resultados obtidos na caracterização de uma fase sensora são influenciados por diversos fatores na preparação das matrizes, dentre eles a maneira de secagem destas fases sensoras.

As secagens das fases sensoras foram realizadas em duas atmosferas distintas, em THF (solvente utilizado para solubilizar o polímero) e em atmosfera ambiente. Observou-se que fases sensoras secas sob atmosfera de THF apresentaram-se bastante heterogêneas, fato que não ocorreu quando fases sensoras foram secas em atmosfera ambiente. Desta maneira, o procedimento adotado para a secagem das fases sensoras consistiu em colocá-las em um dessecador, como forma de mantê-las em ambiente apropriado, livre de correntes de ar, que afetam a evaporação do solvente.

4.2.4.2 PLASTIFICANTES

A escolha do plastificante deve ser feita levando-se em conta suas características estruturais com a finalidade de obter a maior interação entre ele e o

reagente a ser imobilizado. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para matrizes preparadas com os três diferentes plastificantes estudados.

4.2.4.2.1 2-ETILHEXIL SEBACATO, EHS

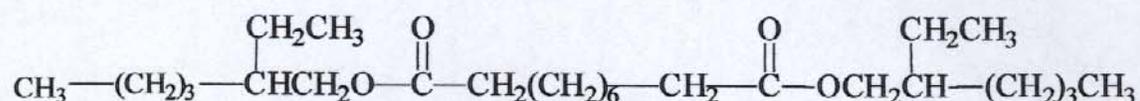


Figura 13. Estrutura molecular do plastificante EHS.

Quando a fase sensora foi preparada com este plastificante, os resultados obtidos não foram satisfatórios. Isto está relacionado com o fato do plastificante apresentar baixa polaridade, não proporcionando, desta maneira, eficientes difusibilidade e solubilidade do CO, que é polar, na fase sensora resultante. Desta forma, os espectros N₂-CO não forneceram informações adequadas, como pode ser observado na Fig. 14.

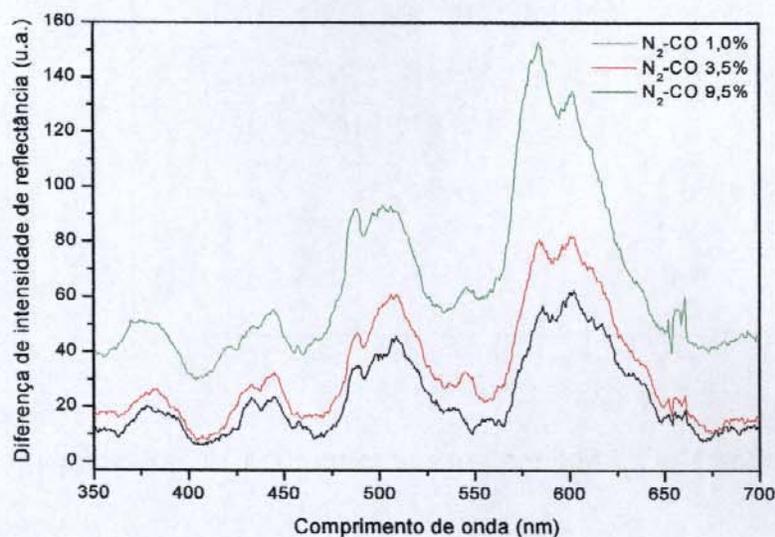


Figura 14. Espectros N₂-CO obtidos para uma fase sensora preparada com o plastificante EHS.

4.2.4.2 TRIBUTIL FOSFATO, TBP

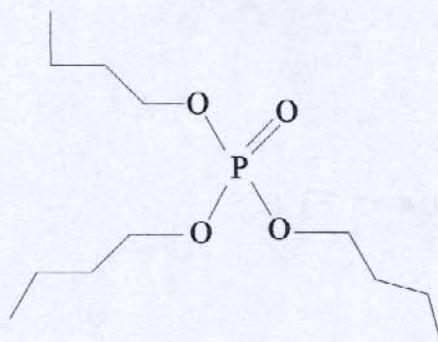


Figura 15. Estrutura do plastificante TBP.

Devido ao fato deste plastificante apresentar polaridade mais elevada que o EHS, era de se esperar que os resultados obtidos fossem mais satisfatórios. Entretanto, os resultados obtidos para este plastificante também não foram satisfatórios, como pode ser observado na Fig. 16.

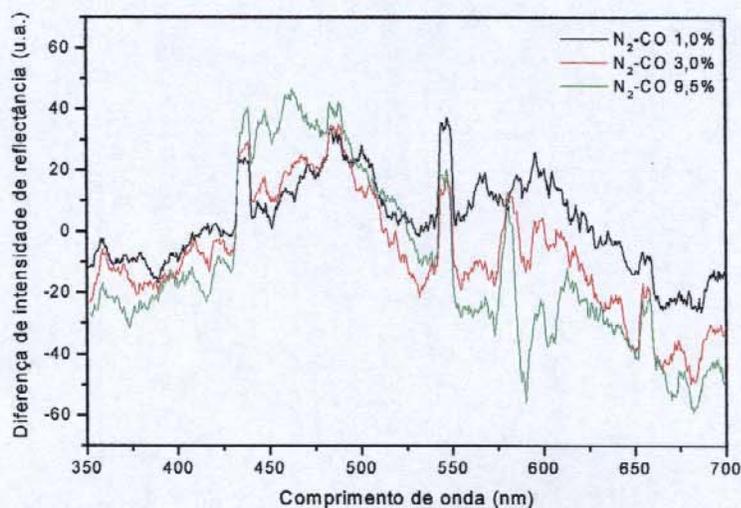


Figura 16. Espectros N_2-CO obtidos para uma matriz PVC-plastificante preparada com TBP.

4.2.4.2.3 2-NITROFENIL OCTIL ÉTER, o-NPOE

Dentre os plastificantes estudados, este é o mais polar. A sua polaridade está associada ao anel aromático e ao grupo nitro presentes em sua estrutura, que é apresentada na Fig. 17.

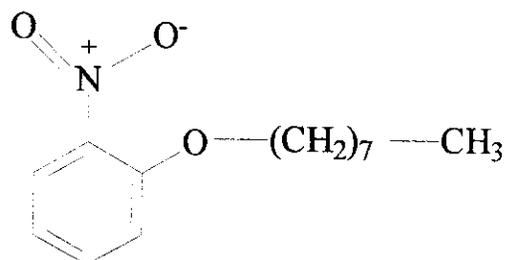


Figura 17. Estrutura molecular do plastificante o-NPOE.

Algumas propriedades físico-químicas deste plastificante são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do plastificante o-NPOE a 298 K [100].

<i>Propriedade</i>	<i>o-NPOE</i>
Massa molar (g mol ⁻¹)	251,33
Densidade (g cm ⁻³) a 293K	1,041
Volume molar (cm ⁻³ mol ⁻¹)	241,4
Viscosidade (10 ⁻³ Pa s)	13,800
Solubilidade do solvente em água (mol L ⁻¹)	2,01 x 10 ⁻⁶
Solubilidade da água no solvente (mol L ⁻¹)	4,06 x 10 ⁻²
Raio efetivo do solvente (nm)	0,368

De fato, os resultados obtidos com este plastificante foram bastante satisfatórios e serão descritos nos itens que seguem.

4.2.4.3. TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO

Foram analisadas duas técnicas distintas de deposição da solução sobre o suporte, técnica manual e dip coating. Os resultados obtidos para cada uma delas são apresentados a seguir.

4.2.4.3.1 TÉCNICA MANUAL

Inicialmente, os experimentos foram realizados com fases sensoras preparadas através da técnica de deposição manual. Preparando-se fases sensoras através desta técnica manual de deposição, são obtidas fases sensoras com espessura ideal da matriz PVC-plastificante. Entretanto, o fator comprometido, neste caso, é a homogeneidade dos filmes formados. A Fig. 18 apresenta espectros obtidos a partir de uma fase sensora homogênea e pode-se observar que a distribuição das curvas é satisfatória e há grande variação de intensidade de reflectância no comprimento de onda onde esta variação é máxima, 495 nm, para as três concentrações de CO analisadas. Por outro lado, quando a fase sensora obtida é heterogênea, fornecendo os espectros apresentados na Fig. 19, os resultados obtidos não são satisfatórios e a fase sensora não responde de maneira adequada às diferentes concentrações de CO. Não há uma razão plausível para que esta variação de homogeneidade ocorra. Entretanto, há algumas hipóteses para a ocorrência deste fato como, por exemplo, a superfície do filme de poliéster pode conter alguma impureza, mesmo após a limpeza com os solventes utilizados no preparo das soluções que constituem a fase sensora ou as soluções estarem submetidas a diferentes taxas de evaporação para a formação dos filmes, além da deposição da solução ser realizada de diferentes maneiras, com o uso de uma micropipeta.

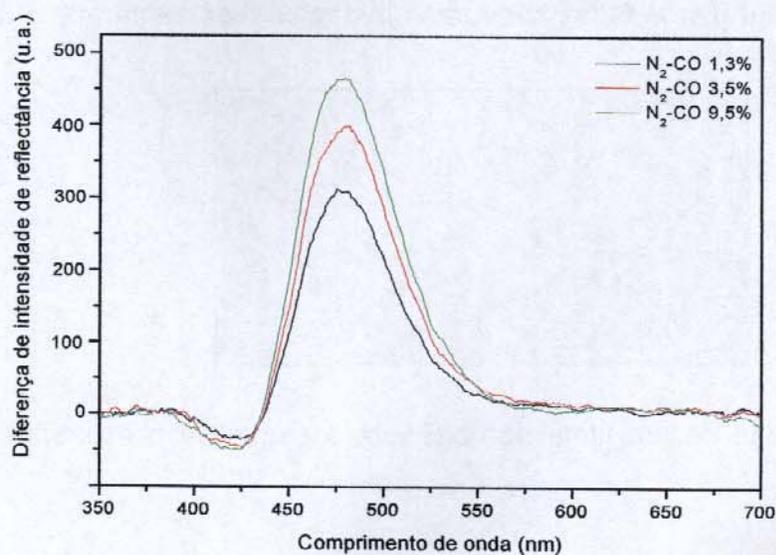


Figura 18. Espectros N₂-CO obtidos para uma fase sensora homogênea preparada através da técnica de deposição manual utilizando-se uma fonte *Ocean Optics*.

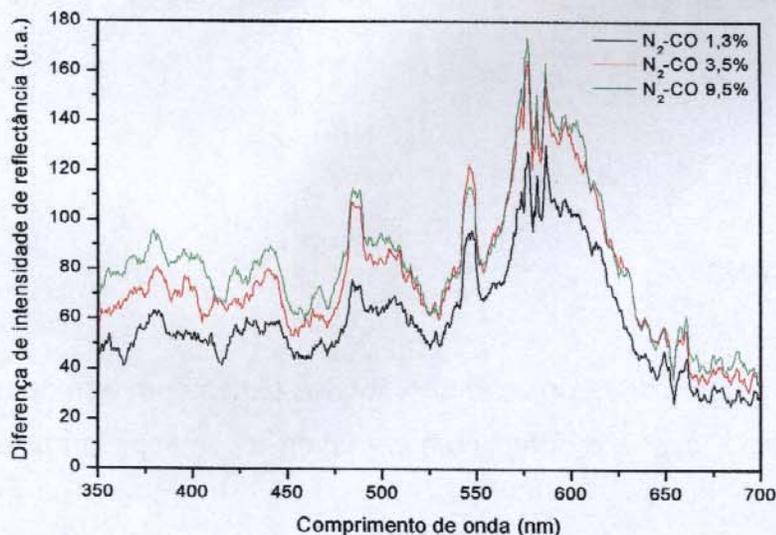


Figura 19. Espectros N₂-CO obtidos para uma fase sensora heterogênea preparada através da técnica de deposição manual utilizando-se uma fonte *Ocean Optics*.

Para ilustrar a obtenção de filmes homogêneos e heterogêneos, a Fig. 20 apresenta uma fotografia de fases sensoras obtidas com estas características.



Figura 20. Fotografia de um filme homogêneo, à esquerda e à direita, um filme heterogêneo.

O filme homogêneo ocupa toda a área referente à extremidade do parafuso com regularidade, fato que não ocorre quando o filme formado é heterogêneo. Neste caso, a solução permanece, quase que por completo, nas bordas do parafuso, levando à obtenção de resultados insatisfatórios, como aqueles apresentados na Fig. 19. Com a finalidade de se obter uma maior reprodutibilidade na preparação da fase sensora, as mesmas foram preparadas através da técnica de dip coating.

4.2.4.3.2 DIP COATING

A partir desta técnica de deposição são obtidos filmes com homogeneidade regular, todavia, neste caso, o fator comprometido é a espessura do filme formado.

Para a obtenção de filmes em somente uma das faces do poliéster, utilizou-se fita adesiva na outra face. Esta fita apresentou coloração laranja bastante intensa e também foi utilizada como suporte.

Para esta técnica, quanto maior a velocidade de emersão do suporte da solução de interesse, maior a espessura do filme. A maior velocidade promovida pelo equipamento foi de 20 cm min^{-1} . Além disso, outro parâmetro que foi utilizado para preparar filmes mais espessos foi colocar mais de uma camada de reagente em um mesmo suporte. O número máximo de filmes sobrepostos do reagente imobilizado foi igual a 10.

Apesar destas tentativas realizadas a fim de se obter filmes espessos com resposta adequada, os resultados obtidos para esta técnica no suporte de poliéster não foram satisfatórios, como pode ser verificado através da Fig. 21.

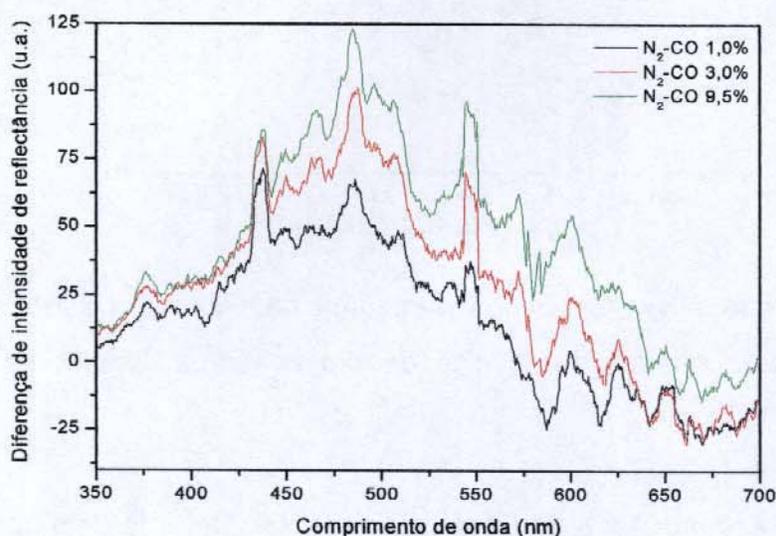


Figura 21. Espectros N₂-CO obtidos para uma fase sensora preparada a partir da técnica de dip coating, com velocidade de emersão igual a 20 cm^{-1} e com 10 filmes sobrepostos de reagente utilizando-se poliéster como suporte e uma fonte *Ocean Optics*.

O filme pouco espesso não contém quantidade significativa de reagente para que a reação entre ele e o gás seja detectada eficientemente e, por esse motivo, as curvas N₂-CO obtidas em poliéster não forneceram informações úteis para a caracterização da fase sensora.

Por outro lado, a fita adesiva apresentou coloração laranja intensa, que poderia fornecer resultados satisfatórios para as diferentes concentrações de CO analisadas. Os espectros N₂-CO obtidos para este suporte estão na Fig. 22.

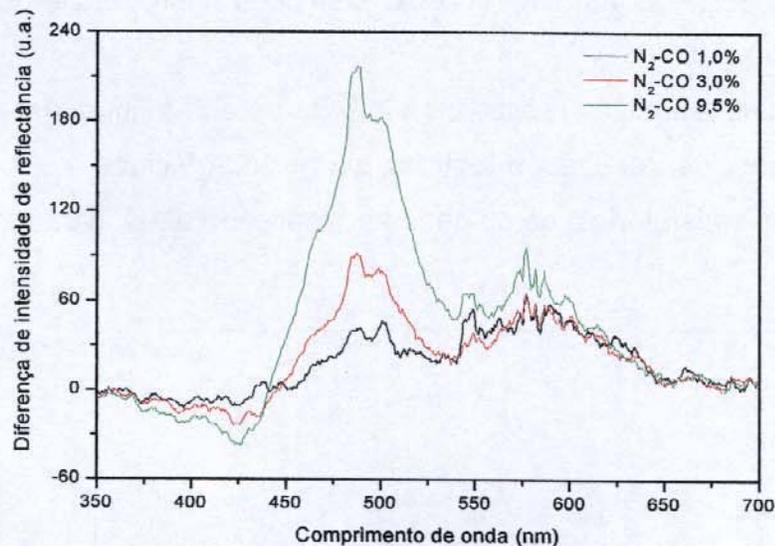


Figura 22. Espectros N₂-CO obtidos para uma fase sensora suportada em fita adesiva, preparada através da técnica de dip coating utilizando-se uma fonte *Ocean Optics*.

Observa-se que a fase sensora responde às diferentes concentrações de CO, porém de maneira não muito adequada. Este fato é devido à irregularidade da superfície da fita adesiva empregada, e assim sendo, os resultados obtidos não são reprodutíveis. Desta maneira, este suporte também foi descartado de estudos mais detalhados.

Em vista destes resultados, a opção pela técnica manual de deposição utilizando-se poliéster como suporte foi feita devido à espessura das fases sensoras obtidas e da regularidade do suporte empregado. As fases sensoras que apresentaram filmes heterogêneos foram descartadas e utilizadas somente aquelas com filmes homogêneos.

4.2.4.4 CARACTERIZAÇÃO DA FASE SENSORA

Inicialmente, as inserções de CO foram feitas na faixa de concentração entre 1-10% durante 10 minutos. Os espectros indicaram que o aumento da concentração de CO provoca uma diminuição na intensidade de reflectância na região em torno de 500 nm, comparado com N₂. A Fig. 23 mostra espectros brutos obtidos para N₂, CO 2,0% e 4,0%.

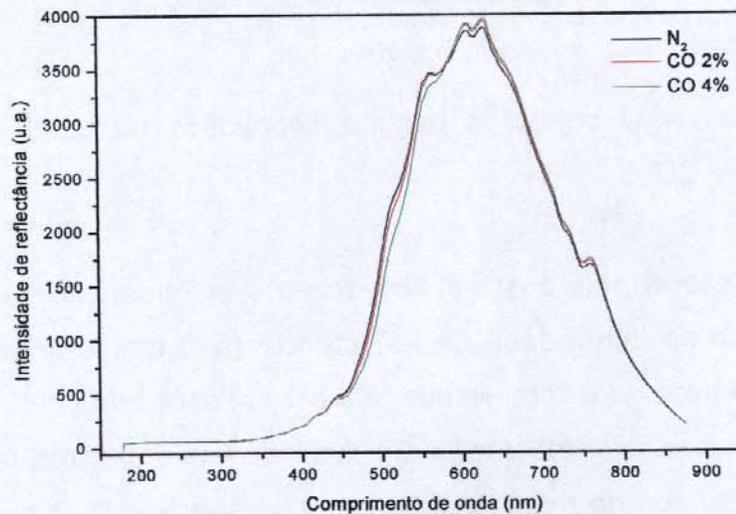


Figura 23. Espectros brutos obtidos para N₂ e misturas contendo 2,0 e 4,0% de CO utilizando-se uma fonte *Oriel*.

Uma maneira de se obter informações a partir destes espectros brutos é calcular a diferença das intensidades de reflectância entre N₂ e as diferentes concentrações de CO. A razão pela qual utiliza-se a diferença entre as intensidades de reflectância se deve ao fato de que para uma mesma concentração de CO, esta diferença sempre será constante, independente do posicionamento da fase sensora na cela de medidas. Na Fig. 24 são apresentados os espectros N₂-CO para os espectros brutos apresentados na Fig. 23.

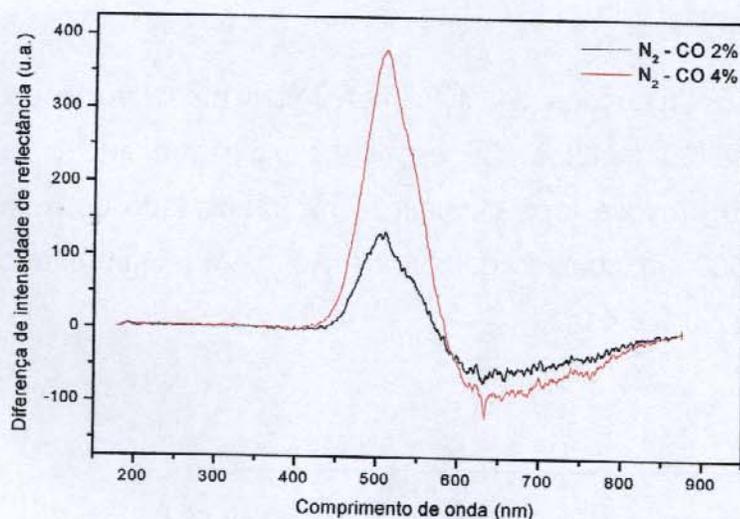


Figura 24. Espectros N₂-CO obtidos a partir de espectros brutos de misturas contendo 2,0 e 4,0% de CO.

A partir destes espectros é possível determinar o comprimento de onda no qual há maior variação na intensidade de reflectância (510 nm) e quais são os valores destas diferenças de intensidade para as concentrações de CO analisadas. Assim sendo, neste trabalho serão avaliados os espectros referentes às diferenças de intensidade de reflectância e não os espectros brutos obtidos a partir do programa computacional.

4.2.4.4.1 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Pd₂(dppm)₂Cl₂ NA MATRIZ PVC-o-NPOE

Conforme mencionado anteriormente, a matriz que apresentou melhor desempenho como fase sensora foi aquela com a relação o-NPOE:PVC igual a 80:10 (m/m). Na tentativa de otimizar a resposta da fase sensora, fixou-se esta relação e variou-se a concentração do composto na matriz de 6 a 14%.

Construindo-se uma curva de diferença de intensidade de reflectância em função da concentração de CO em 510 nm observou-se que a variação relativa em unidades de reflectância é praticamente a mesma para todas as concentrações analisadas, como pode ser observado na Fig. 25.

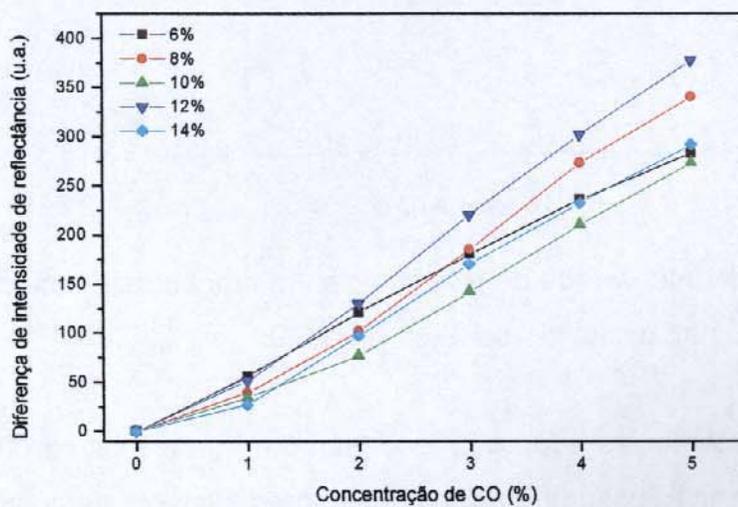


Figura 25. Variação da intensidade de reflectância em função da concentração de Pd₂(dppm)₂Cl₂ em 510 nm.

A mistura contendo 1,0% de CO não é confiável devido à grande diferença nas vazões dos controladores mássicos utilizados para a obtenção de tal concentração. Excluindo-se esta concentração da curva analítica, é possível verificar que as curvas apresentam praticamente a mesma inclinação, exceto a membrana contendo 6% do complexo, como mostra a Fig. 26.

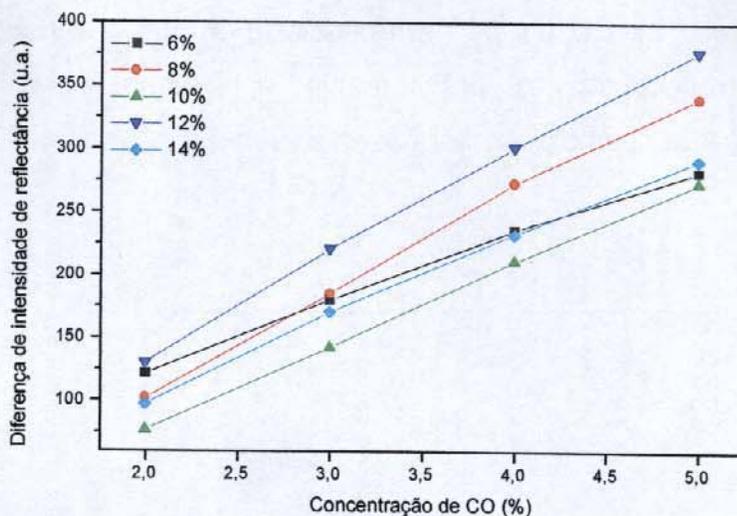


Figura 26. Variação da intensidade de reflectância em função da concentração de $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ em 510 nm, excluindo-se 0 e 1% de CO.

Este comportamento era esperado, pois sempre que a mesma quantidade de monóxido de carbono é inserida, há um consumo equivalente do composto; ou seja, é indiferente utilizar 8 ou 14% do composto, por exemplo, quando se insere sempre as mesmas concentrações de CO. Assim sendo, poder-se-ia utilizar 8% do complexo, contudo, optou-se por utilizar 10% do reagente, devido ao fato desta concentração estar no meio da faixa analisada. Os deslocamentos das curvas observados nas Fig. 25 e 26 são conseqüências das diferentes concentrações do complexo empregadas e do posicionamento da fase sensora na cela de medidas.

Determinada a composição da fase sensora, serão discutidos nos itens seguintes o efeito da umidade na resposta para CO e as principais figuras de mérito do sensor em desenvolvimento.

4.2.4.4.2 EFEITO DA UMIDADE RELATIVA

Para a aplicação do sensor em amostras de ar, é imprescindível determinar o efeito da umidade relativa do ar na sua resposta, dada a sua grande variação, mesmo ao longo de um único dia.

Para a avaliação do efeito da umidade na resposta da fase sensora para monóxido de carbono foram realizadas medidas de intensidade de reflectância em ar sintético seco e também na presença de 80% de umidade relativa. As determinações realizadas em ar sintético seco não apresentaram diferenças quando comparadas com aquelas realizadas em N_2 , como mostra a Fig. 27.

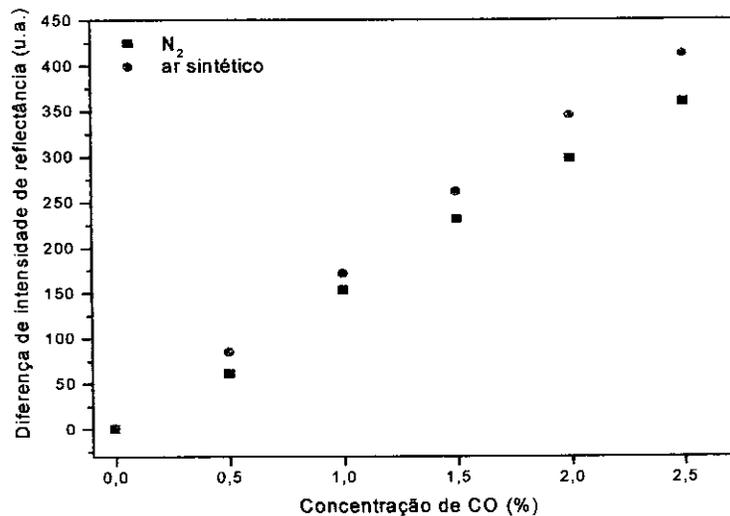


Figura 27. Curvas N_2 -CO em função da concentração de CO obtidas em N_2 e ar sintético.

Assim sendo, as misturas poderiam ser feitas em N_2 ou ar sintético sem influenciar os resultados.

Para verificar o efeito da umidade relativa na resposta para CO, uma mesma fase sensora foi utilizada em quatro ensaios consecutivos em ar seco e, em seguida, em quatro ensaios consecutivos em ar sintético úmido. A Fig. 28

apresenta as médias de cada ensaio em 510 nm e as respectivas estimativas de desvio padrão.

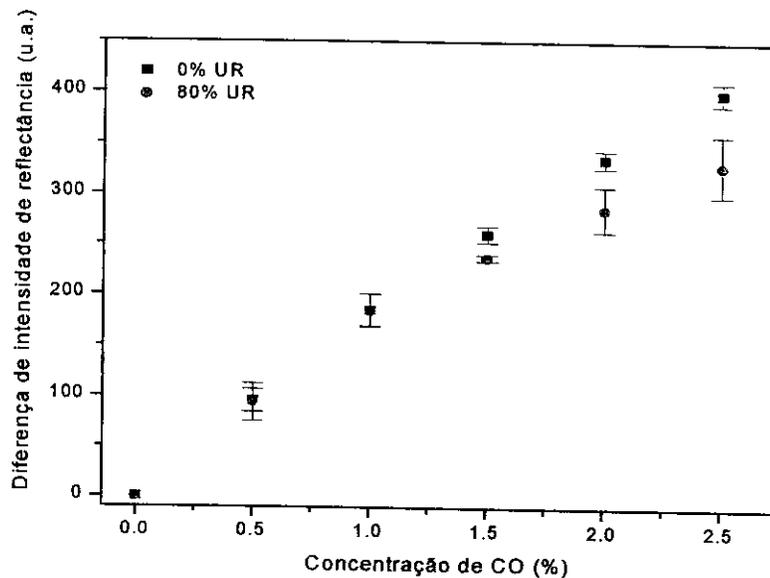


Figura 28. Curvas diferença de intensidade de reflectância em função da concentração de CO para ar seco (0% UR) e ar úmido (80% UR).

Observa-se que a partir de 1,5% de CO a umidade relativa interfere na resposta da fase sensora, diminuindo a intensidade de reflectância quando comparado com ar seco. Não há nenhuma razão aparente para que ocorra esta interferência, visto que não há evidência de interações entre CO e H₂O (umidade). Entretanto, pode-se supor que existe alguma interação da H₂O com a membrana (e o reagente imobilizado) que dificulta a inserção do CO, visto que a intensidade do sinal diminui e a precisão das medidas foi pior para concentrações maiores que 1,5%. Como abaixo de 1,5% de CO a umidade relativa não interfere na resposta para o CO, não há, desta maneira, a preocupação em controlar este parâmetro no caso de uma aplicação. Todavia, acima de 1,5% de CO é necessário também verificar se valores menores de umidade relativa interferem na resposta para o gás, provavelmente com a diminuição da umidade relativa, ocorre uma menor influência deste parâmetro na resposta para o monóxido de carbono. Era de se

esperar que a umidade relativa influenciasse de maneira mais significativa para baixas concentrações de CO, fato que não ocorreu.

4.2.4.4.3 AVALIAÇÃO DO SENSOR

São diversas as figuras de mérito que podem ser obtidas para o sensor em desenvolvimento. A seguir, serão apresentadas aquelas que foram avaliadas neste trabalho.

Para avaliar a estabilidade e repetibilidade das medidas da fase sensora em diversas inserções alternadas de CO e N₂, foram realizados 2 experimentos com fases sensoras preparadas em épocas distintas. Em um primeiro experimento, a fase sensora utilizada foi preparada no dia anterior do mesmo (recém preparada) e no segundo, 2 meses antes. Para os dois experimentos, as fases sensoras foram utilizadas durante 3 dias consecutivos.

Para estes ensaios, a fase sensora permaneceu 15 minutos em contato com N₂ e, em seguida, o mesmo período com CO 2,5%. O monitoramento do sinal analítico foi obtido em 510 nm. Em cada ensaio foram realizadas 15 replicatas. As Figs. 29 e 30 apresentam os resultados obtidos para uma fase sensora recém-preparada e para uma fase sensora preparada 60 dias antes do ensaio, respectivamente.

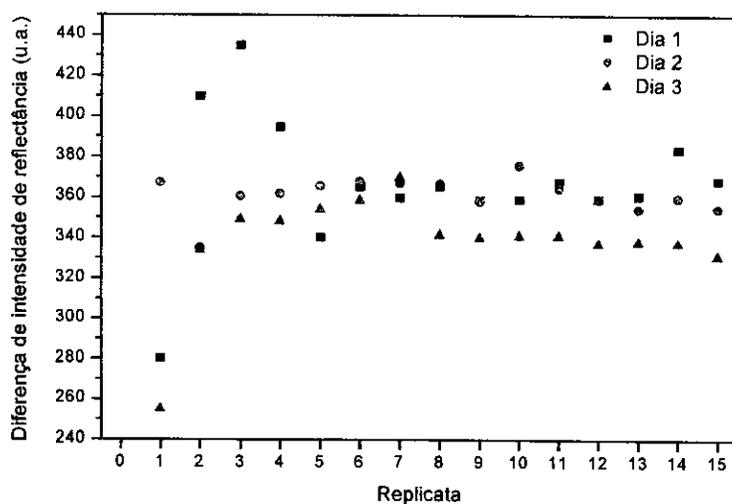


Figura 29. Estabilidade da fase sensora recém preparada em ensaios consecutivos, utilizando-se a fonte *Oriel*.

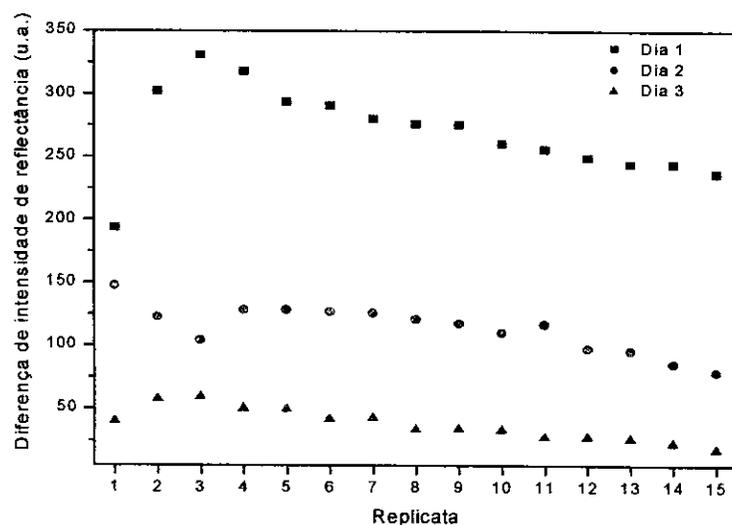


Figura 30. Estabilidade da fase sensora preparada 60 dias antes do ensaio em ensaios consecutivos, utilizando-se a fonte *Oriel*.

Estes experimentos foram realizados com o uso de uma fonte Oriel, que apresenta elevada intensidade de radiação. É possível observar que há a necessidade de um condicionamento da fase sensora, tanto para a recém preparada quanto para aquela preparada 60 dias antes do ensaio. Para ambas as fases sensoras, as três primeiras replicatas não são utilizadas nas análises; elas estão expressas apenas para indicar que este condicionamento é requerido para que a resposta permaneça constante após a terceira replicata. Este condicionamento foi realizado em todos os experimentos no decorrer deste trabalho.

Os resultados obtidos a partir de uma fase sensora recém preparada, como aqueles apresentados na Fig. 29, mostram que a estabilidade da fase sensora é mantida durante 3 dias consecutivos de ensaios ou 45 determinações. No primeiro ensaio, a intensidade de reflectância média foi (367 ± 34) u.a.; no segundo e terceiro ensaios, este valor foi praticamente o mesmo considerando-se a estimativa de desvio padrão, (361 ± 9) u.a. e (338 ± 25) u.a., respectivamente.

Aplicando-se o teste t , observa-se que os ensaios 1 e 2 não são significativamente diferentes com 95% de confiança, enquanto os ensaios 2 e 3, 1 e 3 são. A reprodutibilidade das determinações é bastante satisfatória, podendo ser possível o uso da fase sensora por períodos maiores que 3 dias.

Por outro lado, quando os ensaios são realizados com uma matriz preparada em um período anterior (neste caso, 60 dias), é possível verificar alguns aspectos da degradação da fase sensora devido ao tempo de vida útil da mesma e da utilização de uma fonte de elevada potência radiante. A partir da Fig. 30 é possível observar que no primeiro dia de ensaio a intensidade média de reflectância foi igual a (270 ± 35) u.a., valor menor, porém esperado, que aqueles obtidos para uma fase sensora recém-preparada. Para o segundo ensaio, entretanto, este valor diminui significativamente, ou seja, (114 ± 18) u.a. e diminui ainda mais para o terceiro ensaio, (37 ± 12) u.a. Esta diminuição brusca da intensidade de reflectância reflete o tempo de vida útil da fase sensora, ou seja, o período em que a mesma se apresenta sensível ao analito em questão. Como foi mencionado anteriormente, o composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ é estável por longos

períodos quando no estado sólido; porém, quando em solução, sua vida útil é reduzida [78]. Apesar das fases sensoras permanecerem acomodadas em um dessecador e ao abrigo de luz, elas podem ter sofrido algum processo de degradação devido ao fato do reagente estar incorporado em matrizes PVC/o-NPOE.

Em outro experimento, realizado com uma fonte *Optron* de menor intensidade que a *Oriel*, os resultados obtidos foram distintos daqueles apresentados nas Figs. 29 e 30. Neste experimento, foram realizadas 25 replicadas em cada ensaio e, novamente, a reprodutibilidade das medidas e estabilidade da fase sensora foram analisadas durante 3 dias consecutivos, para uma membrana recém preparada e outra preparada 60 dias antes do ensaio, como mostram as Figs. 31 e 32.

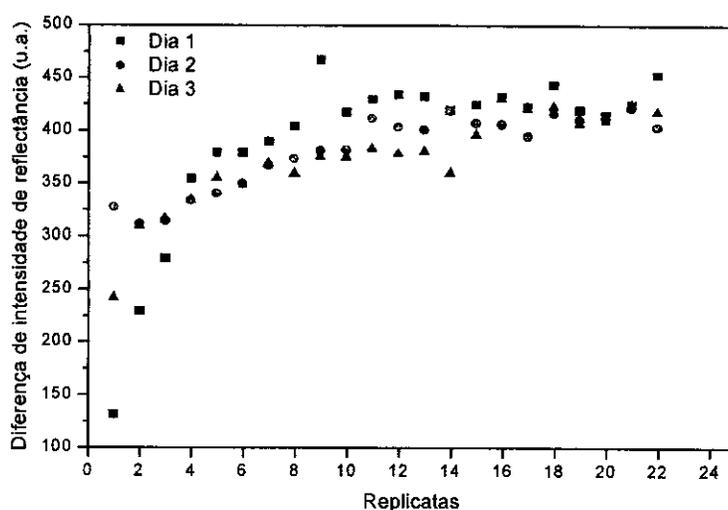


Figura 31. Estabilidade da fase sensora e reprodutibilidade das medidas para uma fase sensora recém preparada, utilizando-se uma fonte *Optron*.

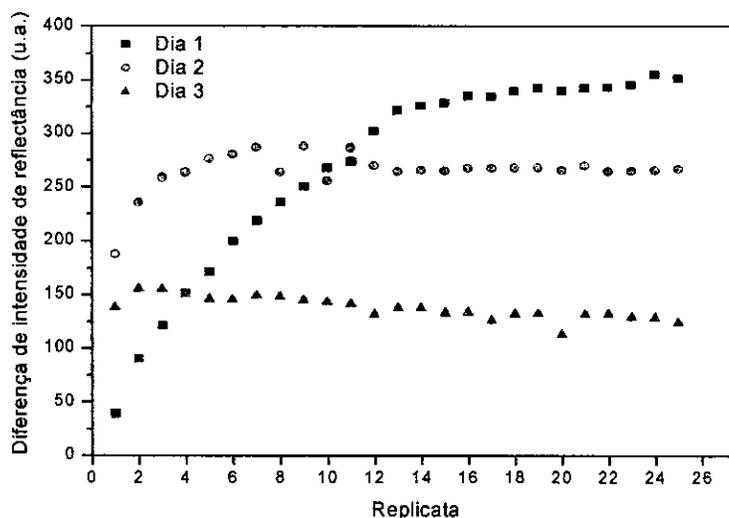


Figura 32. Estabilidade da fase sensora e reprodutibilidade das medidas para uma fase sensora preparada 60 dias antes do ensaio utilizando-se uma fonte *Optron*.

A partir da Figs. 31 e 32 é possível observar que o condicionamento da fase sensora, requer, nestes casos, aproximadamente 10 replicatas para o ensaio realizado no primeiro dia e 5 para os ensaios seguintes. Um aspecto importante observado neste experimento é que o uso de uma membrana preparada 60 dias antes do ensaio não implica uma queda brusca na intensidade de reflectância, como ocorre para a fonte *Oriel*. Assim sendo, pode-se dizer que mais de 45 determinações podem ser realizadas com uma mesma fase sensora.

O tempo de vida útil da fase sensora, como mostram os ensaios realizados com a fonte *Oriel* e a *Optron*, é de aproximadamente dois meses após a sua preparação. Mesmo armazenadas em um dessecador e ao abrigo da luz, observa-se que ocorre uma lenta degradação da fase sensora, com escurecimento da coloração laranja.

Ainda, utilizando-se os gráficos de intensidade de reflectância em função do tempo obtidos para o ensaio 1 da Fig. 29 foi possível determinar o tempo de resposta do sensor. Esta figura de mérito é definida como sendo o tempo necessário para que ocorra a mudança do sinal analítico. Diversas especificações sobre tempo de resposta são fornecidas na literatura [17]. Desta forma, um tempo de resposta igual a 100% é definido como o tempo requerido para alcançar um

estado estacionário. Todavia, a determinação exata do tempo necessário para que ocorra 100% da variação do sinal é difícil. Assim sendo, é comum expressar o tempo de resposta em termos de 63 ou 90% do sinal total. O tempo de resposta é um parâmetro que depende de diversos fatores, como temperatura, quantidade do reagente imobilizado, espessura da fase sensora, entre outros. Uma curva de resposta x tempo obtida para o sensor em desenvolvimento é apresentada na Fig. 33.

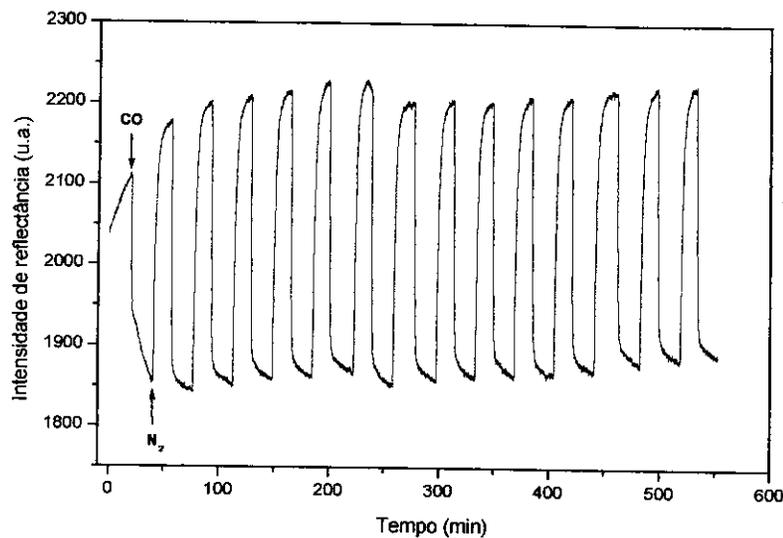


Figura 33. Curva de intensidade de reflectância em função do tempo a 510 nm com inserções alternadas de N₂ e CO 2,5%.

As setas indicam o início de inserção de CO na parte superior da curva e N₂ na parte inferior. A parte inferior, ou seja, a diminuição da intensidade de reflectância, indica o sinal obtido com CO 2,5%. Pode-se observar que a variação de intensidade de reflectância obtida para a primeira inserção de CO é bem menor que as inserções seguintes. A segunda inserção também não fornece uma variação muito elevada da intensidade de reflectância, fato que não é observado a partir da terceira inserção. Por esta razão, eliminou-se estas primeiras inserções das análises de reprodutibilidade das medidas e estabilidade da fase sensora, como mostrado nas curvas obtidas na Fig. 29. A partir da Fig. 33 foi possível calcular o tempo de resposta ($t_{90\%}$) para que ocorra a mudança no sinal óptico,

sendo igual a $(5,3 \pm 1,9)$ min. É um intervalo relativamente longo devido ao fato do sinal não permanecer em um estado estacionário após a inserção de CO.

Para o término da caracterização da fase sensora, foram avaliadas curvas analíticas, a partir das quais puderam ser obtidos diversos parâmetros. Para avaliar a faixa linear de resposta da fase sensora, inseriu-se CO crescente e consecutivamente na faixa de 1,0 a 10%. Os espectros N_2 -CO para estas inserções estão na Fig. 34.

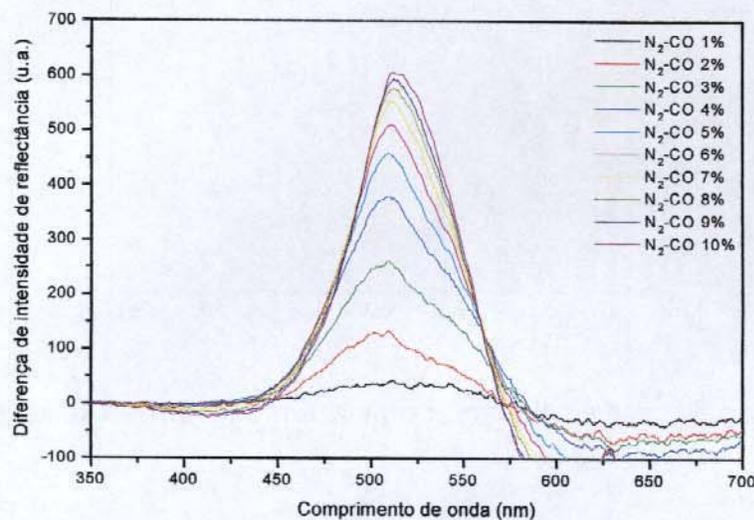


Figura 34. Espectros de N_2 -CO obtidos para uma matriz PVC-plastificante em inserções crescentes de CO nas concentrações de 1,0 a 10%.

A partir da observação destes espectros pode-se verificar que há um deslocamento batocrômico das curvas a partir de 5% de CO. Este deslocamento pode ser devido à inserção de CO na posição do átomo de Cl na estrutura do composto. Esta inserção ocorre quando a posição preferencial para a inserção, ou seja, entre os átomos de Pd já está ocupada.

Analisando-se estes espectros, verifica-se que o comprimento de onda no qual há maior variação de intensidade é igual a 510 nm, novamente, maior que o comprimento de onda obtido para o complexo em solução (468 nm). Isto se deve ao fato do composto estar imobilizado em uma matriz contendo PVC e

plastificante. Estes componentes podem contribuir para este deslocamento no comprimento de onda para as maiores concentrações de CO. Construiu-se uma curva analítica em 510 nm, com a finalidade de verificar a faixa de linearidade de resposta da fase sensora. Esta curva é apresentada na Fig. 35.

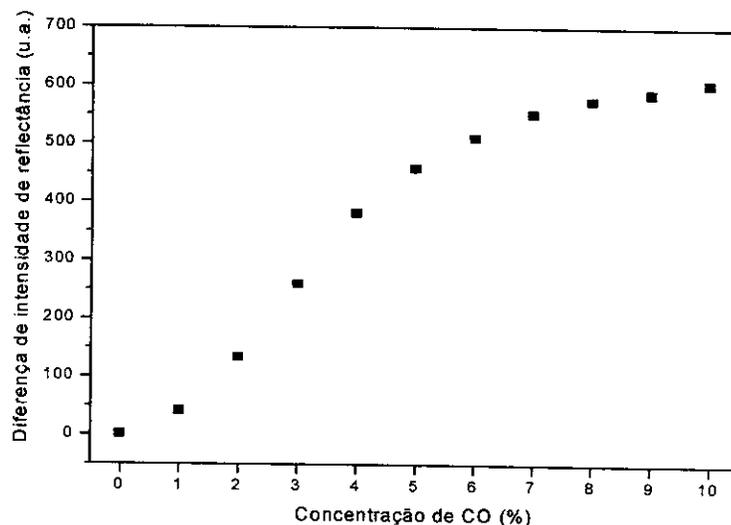


Figura 35. Curva analítica de calibração obtida em 510 nm na faixa entre 1,0 a 10% de CO.

Pode-se observar a partir desta curva que a mistura contendo 1,0% de CO não é eficiente, devido ao fato, como mencionado anteriormente, da grande diferença de vazões obtidas nos diferentes controladores mássicos utilizados para a obtenção desta concentração de CO. Ainda, analisando-se esta curva, é possível verificar que acima de 5% de CO a resposta da fase sensora é praticamente constante devido à saturação da fase sensora e, por este motivo, não será utilizada adiante. Uma maneira de corrigir essa linearidade é utilizar métodos de calibração multivariada, que não foram avaliados neste trabalho.

Com o intuito de otimizar o desempenho da fase sensora, estreitou-se a faixa de concentração analisada para 0,5 a 2,5%. Os ensaios foram realizados em triplicata e a curva é apresentada na Fig. 36.

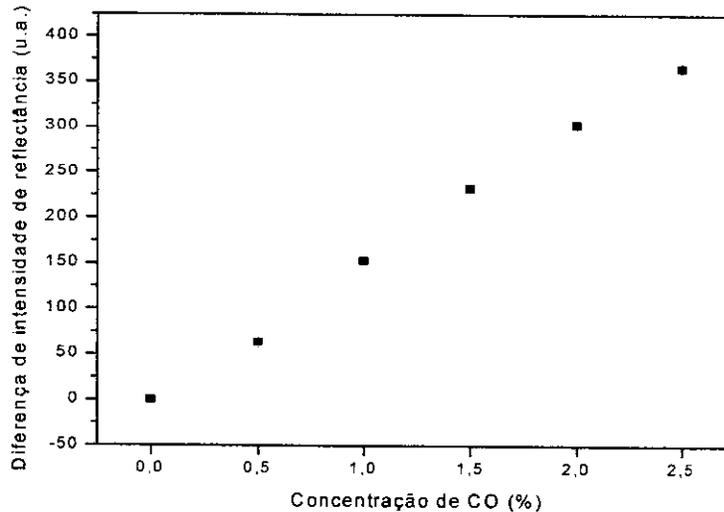


Figura 36. Curva analítica para concentrações de CO entre 0 e 2,5%, (média de três replicatas; as barras de erros obtidas são menores que os pontos correspondentes à cada concentração de CO).

Para a obtenção destas baixas concentrações de CO, utilizou-se o controlador mássico de fluxo de menor vazão, 10 mL min^{-1} , devido aos pequenos volumes de CO necessários para tais misturas. Assim sendo, as misturas foram eficientes, fato que pode ser observado através da regressão linear obtida para esta curva:

$$\text{I.R.} = -1,43 + 150,1 [\text{CO}], R^2 = 0,9986$$

onde I.R. é a intensidade de reflectância e [CO] é a concentração de monóxido de carbono em %.

Para finalizar a caracterização do optodo é necessário determinar os valores de limite de detecção e quantificação do sensor. Para a realização destas estimativas, utilizou-se as curvas obtidas apresentadas na Fig. 36. Em termos gerais, o limite de detecção de um analito pode ser descrito como a concentração que resulta em um sinal analítico significativamente diferente do sinal obtido para o branco [101]. Há diversas maneiras de calcular o limite de detecção; uma delas

sugere que este cálculo seja realizado a partir da regressão linear, utilizando-se o desvio padrão (s) do modelo como sendo o do branco e o coeficiente angular (S) da curva [101]. A partir das regressões obtidas para as três medidas realizadas para a construção da curva apresentada na Fig. 36, utilizou-se o desvio padrão (s) obtido e o coeficiente angular (S), relacionando-os da seguinte maneira:

$$LD = 3 (s/S)$$

$$LQ = 10 (s/S)$$

Com o uso destas relações, determinou-se os limites de detecção e quantificação para o sensor desenvolvido, que estão na Tabela 4.

Tabela 4. Limites de detecção e quantificação obtidos no desenvolvimento de sensor para a determinação de monóxido de carbono.

<i>Parâmetro</i>	<i>Concentração de CO (%)</i>
Limite de detecção	(0,15 ± 0,03)
Limite de quantificação	(0,49 ± 0,12)

Determinadas todas estas figuras de mérito, pode-se dizer que a caracterização da fase sensora foi realizada com êxito. Desta forma, para a conclusão deste trabalho, é necessário avaliar a influência de alguns gases que podem interferir na resposta para o monóxido de carbono. Esta influência será discutida no próximo item.

4.2.4.5 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE GASES INTERFERENTES

Em atmosferas industriais e de grandes cidades há uma excessiva emissão de diversos poluentes, como foi mencionado anteriormente. Assim sendo, torna-se

necessário um estudo de gases que podem interferir na resposta para o monóxido de carbono utilizando-se a fase sensora em desenvolvimento.

No presente trabalho, a influência dos gases interferentes foi analisada em 510 nm, ou seja, o comprimento de onda no qual a variação de intensidade de reflectância é maior para o CO. Além disso, fixou-se a concentração de CO em 2,5%, como nos experimentos anteriores e realizou-se duas replicatas, nesta concentração de CO, para um condicionamento da fase sensora antes de iniciar a inserção dos gases interferentes. O efeito de cada gás analisado será apresentado na seqüência.

4.2.4.5.1 ÓXIDO NITROSO, N₂O

Óxido nitroso, N₂O, também conhecido como gás hilariante é extensivamente utilizado em cirurgias como anestésico [28,102]. É produzido, assim como o óxido nítrico, em solos por processos de nitrificação e desnitrificação [103]. Para o ambiente atmosférico, o N₂O é considerado um gás contribuinte para o efeito estufa [28,32,34]. Dentre os diferentes gases causadores do efeito estufa, o N₂O tem atraído a atenção de muitos pesquisadores, devido a alguns fatores importantes. A concentração de N₂O na atmosfera aumentou no último século devido às atividades humanas e a taxa de aumento é de 0,2-0,3% por ano. Esta taxa é tão elevada que o N₂O é responsável por uma parte considerável (5-7%) do aumento do efeito estufa [33]. O procedimento freqüentemente utilizado para a quantificação de N₂O é baseado em cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons [33]. A emissão deste gás na atmosfera também é prejudicial à saúde humana, pois ele pode atuar como gás asfixiante [104].

Analisando-se a influência deste gás frente à matriz PVC-plastificante contendo o reagente imobilizado, foi possível verificar que não há reação evidente para uma baixa concentração do gás, ou seja, 10 ppm_v. Aumentando-se

bruscamente a concentração do gás para 1000 ppm_v, observou-se que, de fato, não ocorre reação entre o reagente e o gás N₂O. A Fig. 37, a seguir, apresenta curvas de intensidade de reflectância *versus* tempo para uma fase sensora submetida a N₂ e 1000 ppm_v de N₂O.

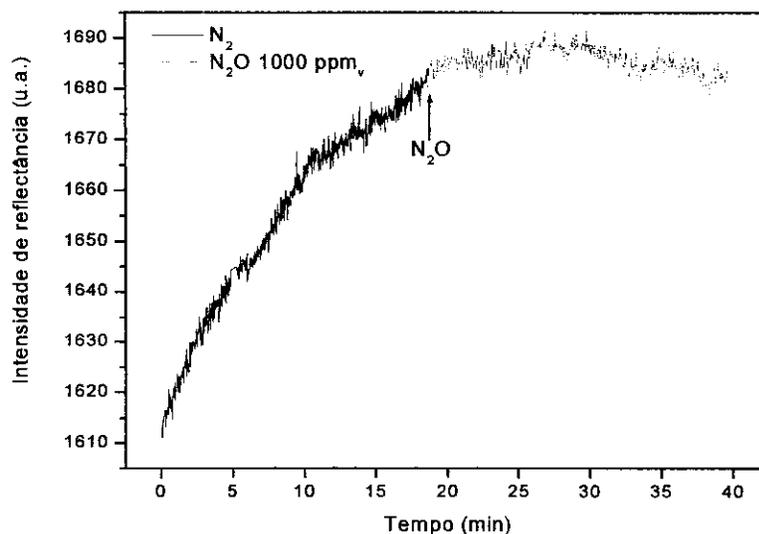


Figura 37. Curvas intensidade de reflectância em função do tempo obtidas para a exposição da fase sensora em N₂ e em N₂O 1000 ppm_v.

É possível observar através desta curva que a fase sensora é inerte ao N₂O, ou seja, não ocorre nenhuma interação entre este gás e o reagente Pd₂(dppm)₂Cl₂. Isto pode ser comprovado quando inseriu-se CO 2,5% em N₂ e uma mistura contendo 2,5% de CO e 1000 ppm de N₂O, como mostra a Fig. 38.

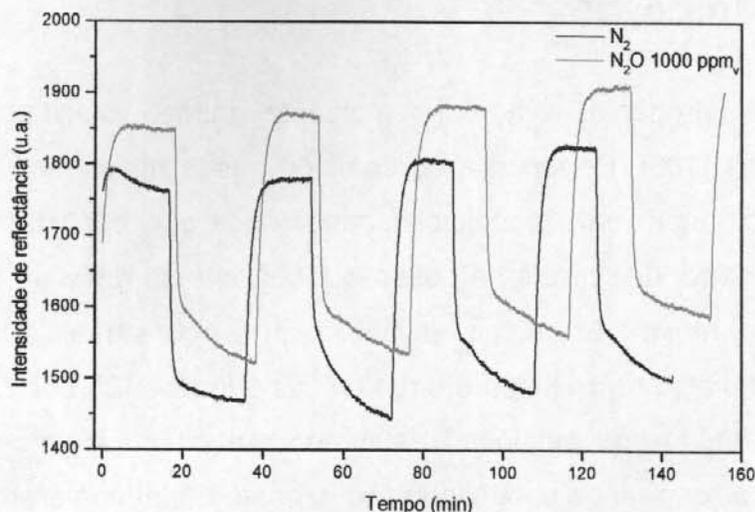


Figura 38. Intensidade de reflectância em função do tempo para CO 2,5% em N₂ e uma mistura contendo CO 2,5% de N₂O 1000 ppm_v.

Observando-se a Fig. 38 é possível verificar que as curvas estão praticamente sobrepostas. Há uma variação da linha de base, porém a variação de intensidade é praticamente a mesma quando o monóxido de carbono está na presença de N₂ ou de N₂O. Esta variação de intensidade é igual a (316 ± 19) u.a. para CO 2,5% e (324 ± 6) u.a. para a mistura contendo 1000 ppm_v de N₂O, além do CO. Aplicando-se o teste *t* para estes dois conjuntos de medidas, os resultados indicam que elas são não significativamente diferentes, mostrando a não interferência do N₂O. A literatura não relata a inserção deste gás no composto Pd₂(dppm)₂Cl₂.

Assim sendo, pode-se dizer que se este gás estiver presente em atmosferas onde a fase sensora será utilizada para a determinação de CO, o mesmo não influenciará na resposta para o gás de interesse.

4.2.4.5.2 ÓXIDO NÍTRICO, NO₂

O dióxido de nitrogênio, NO₂, é um poluente gasoso tóxico emitido por veículos automotores [105]. Pertence ao grupo dos gases mais freqüentemente analisados que contribuem para a poluição atmosférica e é considerado como sendo um sério indicador dos níveis de poluição [106]. Isto se deve ao fato deste gás estar associado, mesmo em níveis de ppb_v com a pobre qualidade do ar e dificuldades respiratórias, principalmente em crianças e idosos [25,29]. Dióxido de nitrogênio causa irritação nos pulmões, resultando em edema pulmonar. Estes distúrbios podem ocorrer quando o indivíduo fica exposto em atmosferas contendo 200-700 ppm_v NO₂ [104].

O nível de atenção de NO₂ no ar é aproximadamente igual a 100 ppb_v. O controle da concentração de NO₂ em áreas urbanas tem se tornado extremamente importante, porém, infelizmente, sensores no estado sólido baratos para detectar baixos níveis de NO₂ ainda não estão disponíveis [105].

Devido à sua toxicidade em relação aos sistemas ambientais, este gás foi estudado como interferente em relação ao monóxido de carbono para o sensor em desenvolvimento.

Os resultados obtidos para uma inserção de NO₂ 50 ppm_v indicaram que ocorre uma reação irreversível entre o gás e o reagente Pd₂(dppm)₂Cl₂. Este comportamento também foi observado quando a concentração de NO₂ aumentou para 500 ppm_v. Uma curva de intensidade de reflectância em função do tempo foi obtida para esta última situação e é apresentada na Fig. 39, a seguir.

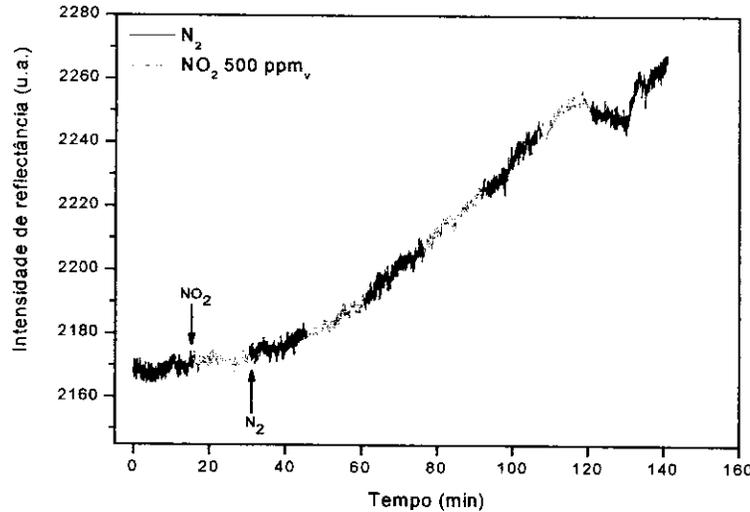


Figura 39. Curvas de intensidade de refletância em função do tempo para NO₂ 500 ppm_v e N₂.

As setas indicam o início da inserção de NO₂ e N₂ e é possível observar a partir desta curva um comportamento de degradação da fase sensora, ou seja, não há uma resposta coerente e sim um aumento da linha de base quando se insere alternadamente N₂ e NO₂. Era de se esperar que a linha base para N₂ fosse sempre a mesma, fato que não ocorreu neste caso devido à degradação da fase sensora.

Esta degradação pode ser observada visualmente, através da coloração da membrana após o contato com este gás. Uma membrana não utilizada apresenta coloração laranja, enquanto uma utilizada para CO apresenta coloração menos intensa no centro da fase sensora. Para uma fase sensora após a inserção de NO₂, observa-se uma coloração amarela, como pode ser observado na Fig. 40.



Figura 40. Fotografias de fases sensoras, da esquerda para a direita uma fase sensora que não foi utilizada; uma fase sensora utilizada para a inserção de 50 ppm_v de NO₂ e 500 ppm_v NO₂.

É nítida a mudança de coloração de uma fase sensora nova (laranja) para uma fase sensora utilizada com NO₂. Com o aumento da concentração de NO₂, a coloração amarela é mais acentuada e a degradação no centro da membrana é mais visível.

A literatura também não relata a inserção de NO₂ em complexos como Pd₂(dppm)₂Cl₂, o que dificulta ainda mais a interpretação do que, de fato, ocorre com o composto organometálico.

Assim sendo, para a análise de amostras reais para a determinação de CO é importante o conhecimento da presença de NO₂ para que não venha a danificar a fase sensora.

4.2.4.5.3 AMÔNIA GASOSA, NH₃

A amônia está presente até mesmo em atmosferas não poluídas como resultado de processos químicos e bioquímicos naturais. Dentre as várias fontes de NH₃ atmosférica estão os microorganismos, deterioração de restos de animais, tratamento de esgotos, entre outras [22,107]. Elevadas concentrações de amônia gasosa na atmosfera são geralmente um indicativo de liberação acidental do gás [22]. A amônia é o único gás alcalino na atmosfera e assim, apresenta grande

importância na neutralização de ácidos sulfúrico e nítrico também presentes na atmosfera. NH_3 reage rapidamente com estes ácidos, formando sais de amônio e assim é um constituinte importante de aerossóis e precipitação.

A resposta do sensor para uma inserção de 10 ppm_v de NH_3 não resultou em variação na intensidade de reflectância quando comparado com N_2 . Entretanto, quando inseriu-se 1000 ppm_v de NH_3 , houve uma pequena variação de intensidade de reflectância, (37 ± 8) u.a. Este valor corresponde a 10% da variação obtida para CO 2,5%, aproximadamente, ou seja, é muito pequeno quando comparado com a variação obtida para CO 2,5%. Foram realizadas diversas inserções alternadas de NH_3 1000 ppm_v e N_2 e a curva de intensidade de reflectância em função do tempo para NH_3 1000 ppm_v é apresentada na Fig. 41.

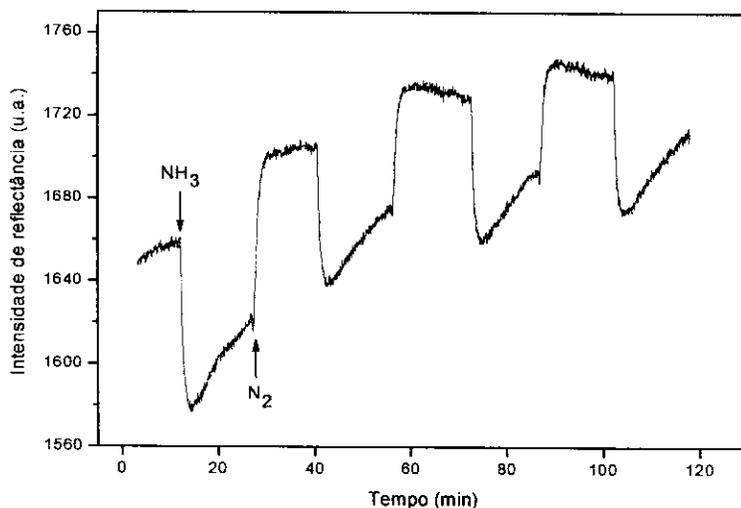


Figura 41. Variação de intensidade de reflectância em função do tempo para uma fase sensora em contato com NH_3 1000 ppm_v.

Assim como para CO, após a inserção de NH_3 observa-se uma diminuição na intensidade de reflectância, comparando-se com a linha base de N_2 . Apesar da fase sensora responder para NH_3 com variação de intensidade igual a (37 ± 8) u.a., a linha base não se mantém constante, fator negativo para a resposta de um sensor óptico. Preparando-se uma mistura contendo CO 2,5% e NH_3 1000 ppm_v

observa-se que a resposta é praticamente a mesma para uma mistura contendo apenas CO 2,5% em N₂, como pode ser observado na Fig. 42.

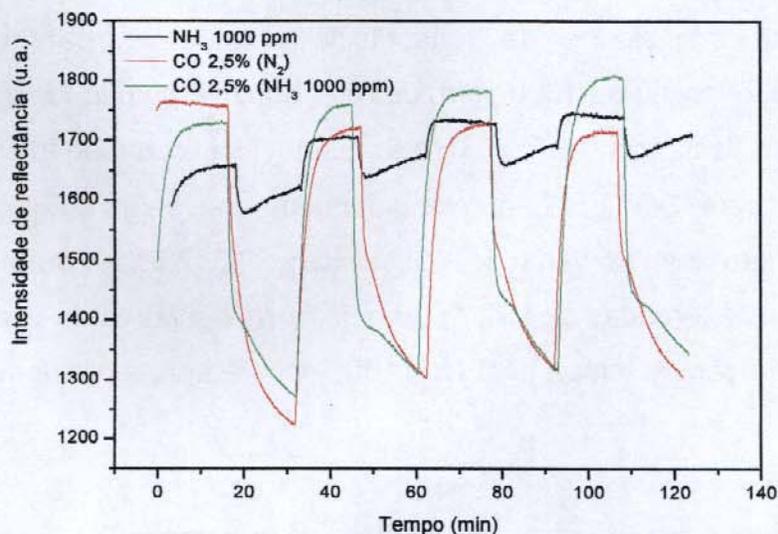


Figura 42. Curvas de intensidade de reflectância em função do tempo para NH₃ 1000 ppm_v, CO 2,5% e uma mistura contendo 2,5% de CO e 1000 ppm_v de NH₃.

Calculando-se a diferença de intensidade para as duas misturas mencionadas, observa-se que os valores não são tão próximos. Para CO 2,5% obteve-se (408 ± 1) u.a. e (459 ± 12) u.a. para a mistura CO 2,5% e NH₃ 1000 ppm_v. Há um aumento de 12,5% na intensidade de reflectância quando NH₃ 1000 ppm_v está presente na mistura contendo CO 2,5%.

Não há também manifestações em relação à inserção de NH₃ no complexo Pd₂(dppm)₂Cl₂, entretanto, para as finalidades deste trabalho pode-se dizer que este gás não interfere significativamente na resposta para o monóxido de carbono.

4.2.4.5.4 CLORO GASOSO, Cl_2

Cloro gasoso não é um poluente atmosférico em larga escala, mas pode estar presente em alguns locais específicos e causar danos ambientais. Cl_2 foi o primeiro gás venenoso desenvolvido na Primeira Guerra Mundial. Ele ainda é muito utilizado em indústrias químicas de plásticos e também no tratamento de águas. É um gás pouco tóxico e irritante para o sistema respiratório. É muito reativo e um poderoso agente oxidante. Dissolve-se em atmosferas aquosas, formando HCl e HOCl [104].

Novamente, ocorreu uma interação irreversível entre a fase sensora e o gás Cl_2 . A irreversibilidade foi observada em baixas concentrações do gás, 10 ppm_v, e devido a este fato, não foram realizadas inserções com concentrações mais elevadas. Mais uma vez, a coloração da fase sensora após a inserção de Cl_2 ficou amarela, indicando a ocorrência de algum processo irreversível. A Fig. 43 apresenta as curvas obtidas para uma inserção de 10 ppm_v do gás na fase sensora.

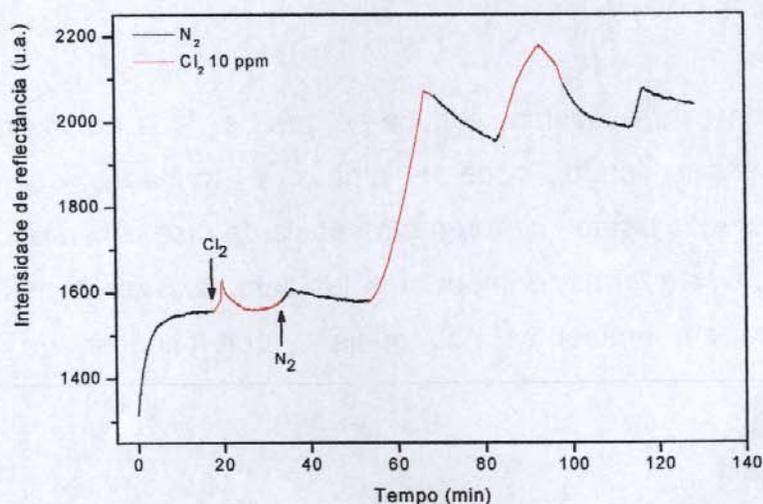


Figura 43. Curvas de intensidade de reflectância em função do tempo em 510 nm para N_2 e Cl_2 10 ppm_v.

Observa-se, novamente, um aumento contínuo da linha de base sem uma resposta reversível da fase sensora.

Como mencionado anteriormente, o composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ sofre alguns tipos de reações, como inserção, adição e substituição. A adição oxidativa de moléculas pequenas, como H_2 , HX ou X_2 (onde X = halogênio) em compostos contendo metais de transição é característica de complexos insaturados contendo 16 elétrons de valência. Os compostos de paládio (I), como $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br, I) reagem com X_2 formando o composto termicamente instável, $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{X}_4$, de acordo com a reação [108,109]:

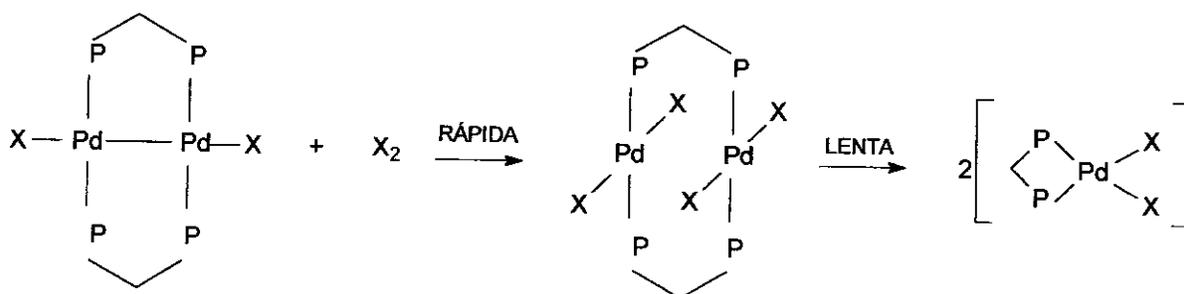


Figura 44. Esquema de reação entre o composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ e uma molécula de X_2 (X = Cl, Br ou I).

Observando-se este esquema, verifica-se que as duas etapas da reação são irreversíveis; assim sendo, pode-se atribuir a formação do composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{X}_4$ como sendo o fato que torna a resposta da fase sensora irreversível na presença de Cl_2 . Desta forma, é importante também levar em consideração a presença deste gás em ambientes nos quais a determinação de CO será realizada.

4.2.4.5.5 ÁCIDO CLORÍDRICO GASOSO, HCl

A inalação de vapores de HCl pode causar edemas pulmonares e até mesmo a morte em elevadas concentrações do gás. A elevada afinidade da água por HCl tende a desidratar os tecidos respiratórios [104].

Assim como para NO_2 e Cl_2 , a reação entre HCl e o reagente imobilizado é irreversível, com um aumento significativo na linha base e mudança de coloração da fase sensora para amarela. Este comportamento irreversível foi observado em baixas e elevadas concentrações do gás interferente. A curva intensidade de reflectância versus tempo para 10 ppm_v de HCl é apresentada na Fig. 45.

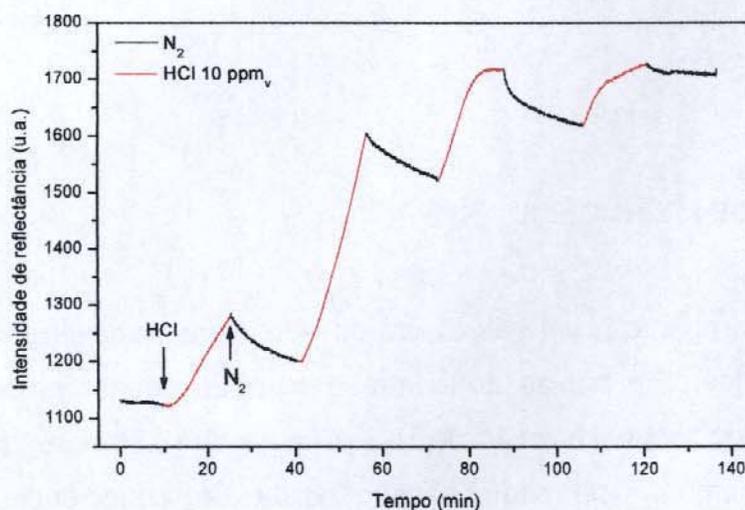


Figura 45. Intensidade de reflectância em função do tempo para HCl 10 ppm_v.

Neste caso, observa-se que o aumento da linha base é bem mais pronunciado que para os outros interferentes. A literatura [108] também relata a reação entre o complexo $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ e HX. Seu esquema é apresentado na Fig. 46.

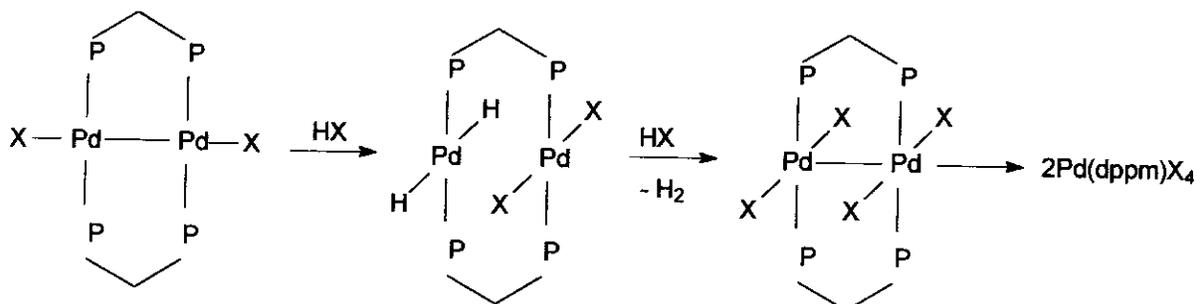


Figura 46. Reação entre o composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ e uma molécula de HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Trata-se, mais uma vez, de uma reação irreversível, o que pode explicar o fato da fase sensora não responder de maneira adequada para este gás interferente.

4.2.4.5.6 SULFETO DE HIDROGÊNIO, H_2S

O sulfeto de hidrogênio é um gás tóxico de odor desagradável geralmente produzido em indústrias. Em baixas concentrações, pode causar problemas à saúde humana. Quando a concentração de H_2S é maior que 250 ppm_v, pode ser perigoso à saúde humana, podendo causar perda da consciência, danos permanentes no cérebro e inclusive morte [26,30,110].

Em contato com a fase sensora, o H_2S , assim como os outros gases, respondeu de maneira irreversível quando inserido em concentração igual a 10 ppm_v. Houve uma variação de algumas unidades de intensidade de reflectância com a inserção deste gás, porém não houve estabilidade da linha base, além desta aumentar em centenas de unidades, como mostra a Fig. 47.

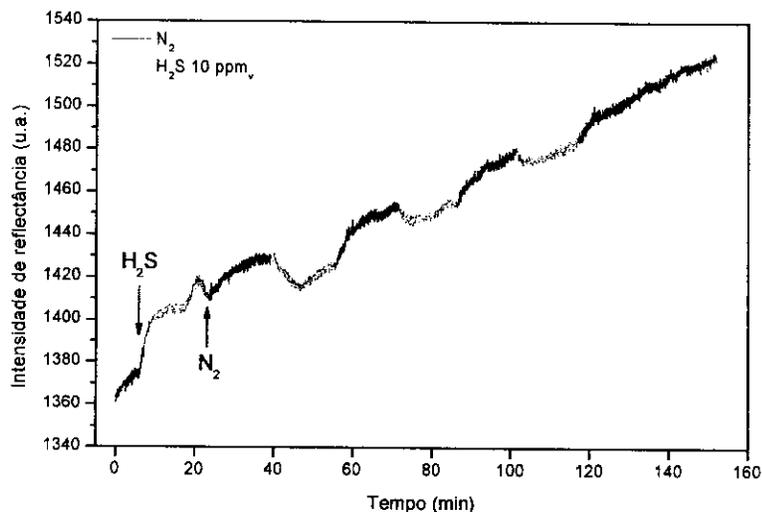


Figura 47. Intensidade de reflectância em função do tempo para H₂S 10 ppm_v.

Novamente observa-se um comportamento bastante similar quando comparado com outros interferentes cujas respostas são irreversíveis. A literatura relata alguns trabalhos relacionados à reação de H₂S com o reagente Pd₂(dppm)₂Cl₂.

Pesquisas relacionadas com a interação entre H₂S e complexos de metais de transição não são muito exploradas. A reação entre H₂S e Pd₂(dppm)₂X₂ [111] mostra que ocorre uma redução quantitativa de H₂S para H₂ e a formação de um composto com o átomo de enxofre em ponte com os átomos de Pd.

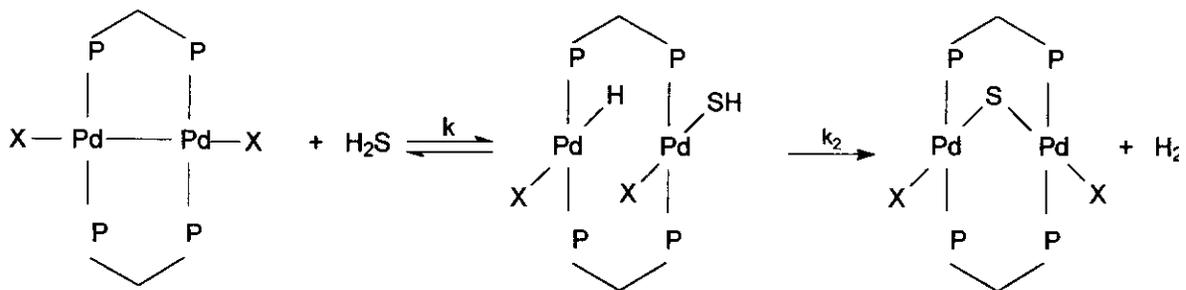


Figura 48. Esquema da reação entre Pd₂(dppm)₂Cl₂ e H₂S.

Como pode ser observado, a segunda etapa da reação não é reversível, o que pode explicar a irreversibilidade desta interação com o complexo imobilizado na matriz PVC-plastificante.

4.2.4.5.7 DIÓXIDO DE ENXOFRE, SO₂

Dentre os mais diversos gases nocivos, o dióxido de enxofre ocupa lugar de destaque. Em escala global, a maior parte do SO₂ é produzida por vulcões e pela oxidação de gases sulfurados produzidos pela decomposição de plantas. Também pode estar presente na composição mineral e na estrutura complexa do carvão sólido e mineral. É um gás incolor e inodoro em baixas concentrações [47, 112].

Em combinação com a água e o oxigênio do ar transforma-se em ácido sulfúrico e é um dos principais formadores da chuva ácida, sendo por isso classificado como poluente primário acidificante. Existem evidências de que o ar poluído com esse gás agrava as doenças respiratórias preexistentes e também contribui para seu desenvolvimento [47,112].

O composto Pd₂(dppm)₂Cl₂ também reage com SO₂. Esta reação, assim como para o CO, é de inserção entres os átomos de Pd [113-115]. Observou-se que a distância Pd-Pd no produto [Pd₂(dppm)₂(μ-SO₂)Cl₂] é aproximadamente 0,5 Å maior que no complexo Pd₂(dppm)₂Cl₂, concluindo-se deste fato, que há uma clivagem da ligação metal-metal com a inserção de SO₂.

Como mencionado anteriormente, Alves et al. [45] desenvolveram um sensor para SO₂ baseado em membranas de PVC plastificadas com o-NPOE. Diversas composições dos reagentes foram analisadas e a membrana que apresentou melhor desempenho foi aquela contendo 20% de PVC, 72% de o-NPOE e 8% de Pd₂(dppm)₂Cl₂. Para esta composição, o CO não interfere na resposta para SO₂.

Devido ao conhecimento da reação entre SO₂ e o complexo Pd₂(dppm)₂Cl₂, um estudo mais detalhado foi realizado com este interferente. Após o

condicionamento com CO, inseriu-se, de maneira crescente SO₂ nas seguintes concentrações: 20, 40, 60, 80 e 100 ppm_v. A partir destas inserções foi possível verificar o comprimento de onda no qual há maior variação de intensidade de reflectância para este gás, 546 nm. Em solução, este comprimento de onda é igual a 504 nm e o deslocamento é resultado da incorporação do composto na matriz polimérica.

A seguir, são apresentadas as curvas de intensidade de reflectância em função do comprimento de onda e uma curva analítica de calibração para estas concentrações de SO₂ analisadas.

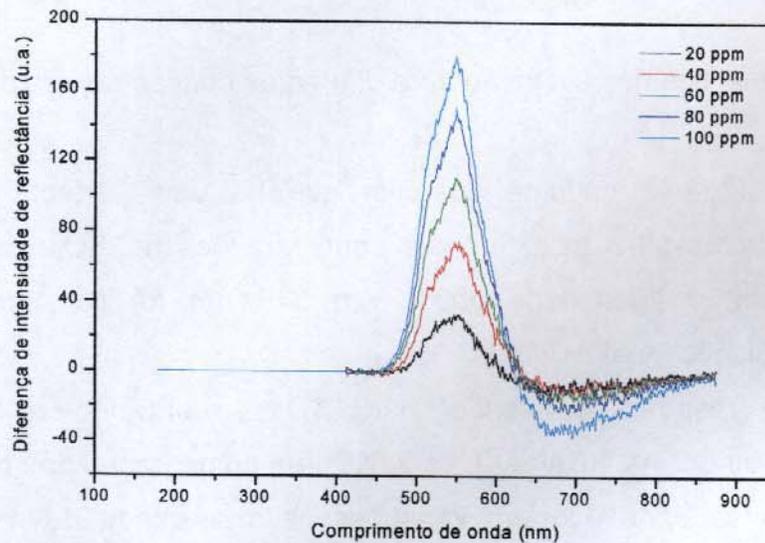


Figura 49. Espectros N₂-CO para SO₂ em diferentes concentrações.

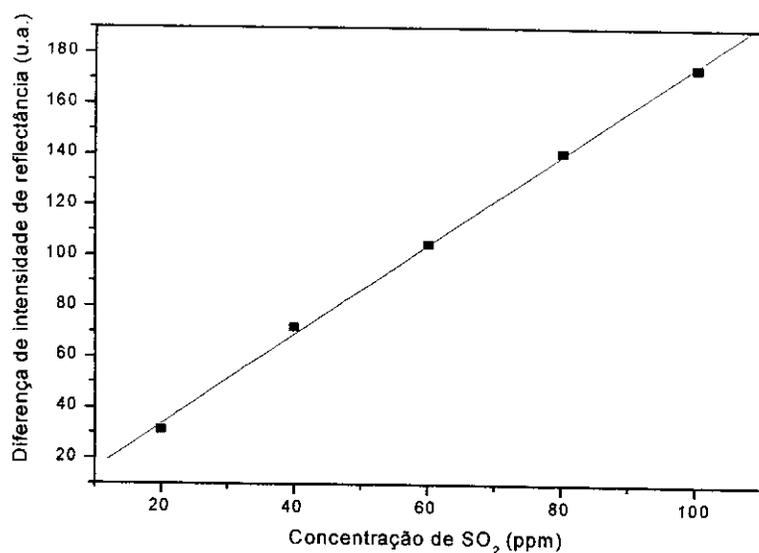


Figura 50. Curva analítica de calibração para diferentes concentrações de SO₂.

A partir da Fig. 49 pode-se observar que há uma variação bastante significativa das curvas para as diferentes concentrações de SO₂ inseridas e, como consequência, a linearidade obtida em 546 nm foi satisfatória, com coeficiente de correlação igual a 0,999.

Analisada a resposta do sensor para SO₂ e utilizando-se a mesma membrana, inseriu-se CO na faixa de 0,5 a 2,5% para comparação das regiões de comprimento de onda onde ocorrem variações na intensidade de reflectância quando estes gases são inseridos. Os espectros obtidos para ambos os gases são apresentados na Fig. 51.

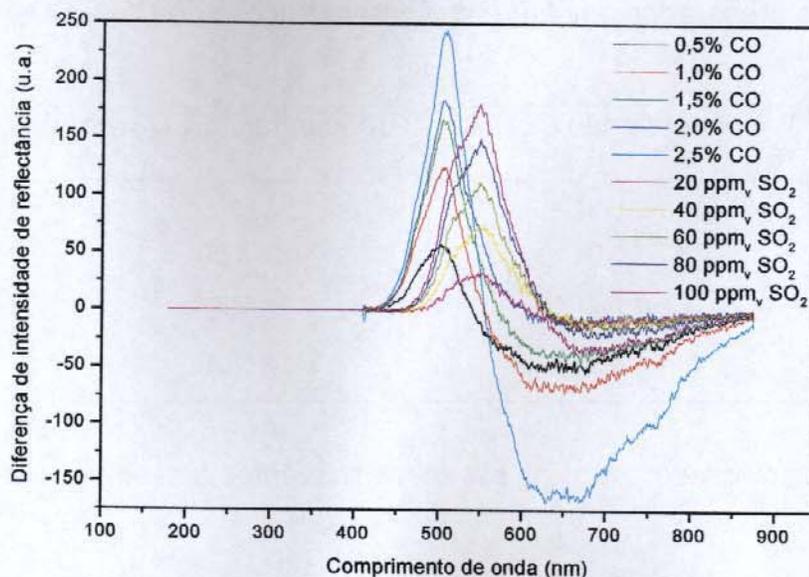


Figura 51. Espectros N₂-CO obtidos para CO na faixa de 0,5 a 2,5% e para SO₂ entre 20 e 100 ppm_v.

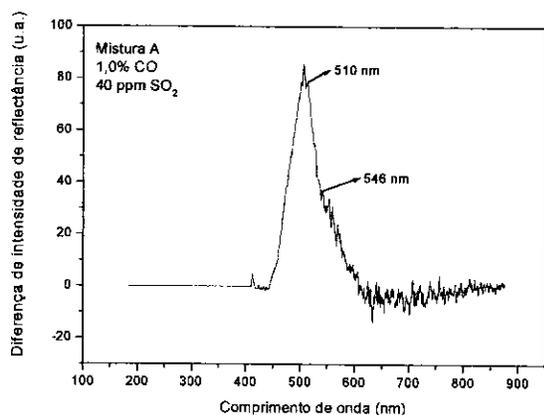
Pode-se verificar através destes espectros que a fase sensora responde em comprimentos de onda distintos para CO e SO₂, como ocorre em solução para o complexo Pd₂(dppm)₂Cl₂. Observa-se que a variação de intensidade para uma mistura contendo 2,0% de CO em 510 nm é igual a 179 u.a., enquanto que para uma mistura contendo 100 ppm_v de SO₂ essa diferença é de 174 em 546 nm. Como as concentrações de CO empregadas são bem maiores que aquelas de SO₂, a fase sensora é mais sensível para este último gás. Assim sendo, este sensor pode ser também utilizado para a determinação simultânea de SO₂ e CO, empregando-se métodos de calibração multivariada.

Analisada a resposta do sensor para SO₂, inseriu-se, então, misturas contendo diferentes concentrações de CO e SO₂ a fim de verificar o comportamento do sensor. A Tabela 5 apresenta as concentrações de cada gás nas misturas avaliadas.

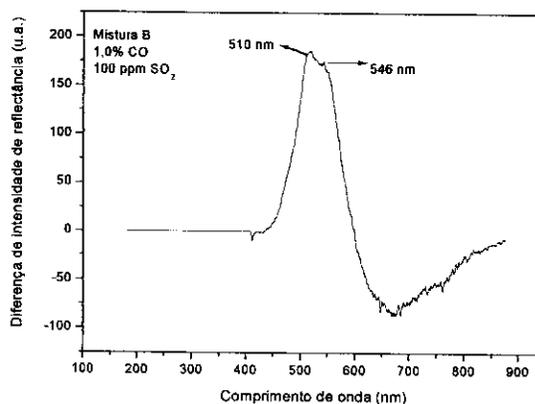
Tabela 5. Misturas preparadas em diferentes concentrações de CO e SO₂.

Mistura	Concentração CO (%)	Concentração SO ₂ (ppm)
A	1,0	40
B	1,0	100
C	1,5	60
D	2,5	100

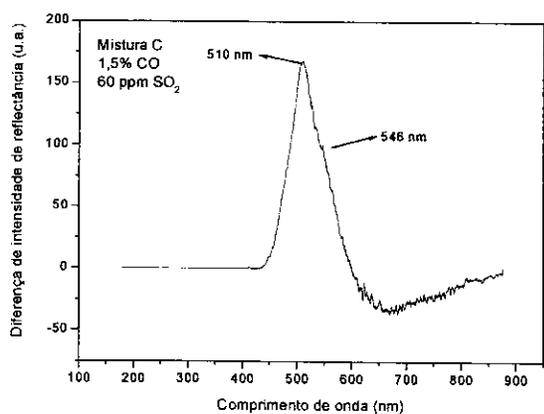
Na Fig. 52 são apresentados os espectros referentes a estas misturas.



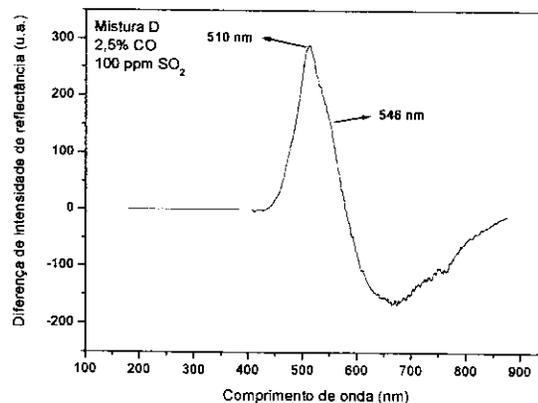
(mistura A)



(mistura B)



(mistura C)



(mistura D)

Figura 52. Espectros de misturas com diferentes concentrações de CO e SO₂.

A partir destas curvas, observa-se que o comprimento de onda máximo em todas as misturas está mais próximo de 510 nm do que 546. Isto se deve ao fato, como mencionado anteriormente, da concentração de CO empregada ser mais elevada que a de SO₂. Uma alternativa para a determinação simultânea das duas espécies é aumentar a espessura da fase sensora, aumentando-se a detectabilidade do sensor e conseqüentemente tornando possível a determinação de concentrações mais baixas de CO.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir da realização deste trabalho, diversas conclusões importantes puderam ser obtidas. A fase sensora que apresentou melhor desempenho para a imobilização do composto $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ foi a matriz PVC-plastificante. A investigação de diferentes plastificantes indicou que o uso de um plastificante polar, como o o-NPOE, aumenta a difusibilidade e permeabilidade do CO através da matriz polimérica, fato que não ocorre com plastificantes que apresentam baixa polaridade, como EHS e TPB. A composição da fase sensora que apresentou melhor desempenho contém 80% de o-NPOE e 10% de PVC. Duas técnicas distintas de deposição da solução foram avaliadas, observando-se que a técnica manual fornece filmes com espessura ideal, embora a homogeneidade da fase sensora não seja reproduzível, comportamento oposto observado para a técnica de dip coating. Um suporte ideal para as soluções é o poliéster, que foi utilizado com regularidade.

Na caracterização da fase sensora, observou-se que a variação da concentração do complexo na faixa de 6 a 14%, fixada a proporção PVC:o-NPOE em 80:10, não influencia de maneira significativa a sensibilidade do sensor. A umidade relativa influencia a resposta para CO em concentrações do gás acima de 1,5%, diminuindo a intensidade de reflectância. Para uma fase sensora recém preparada, a resposta é bastante estável quando realizadas 45 determinações consecutivas; entretanto, para uma preparada 60 dias antes do ensaio, a resposta não é estável e há grande diminuição da intensidade de reflectância nos ensaios consecutivos. O tempo de vida útil da fase sensora é, de aproximadamente, dois meses. O tempo de resposta ($t_{90\%}$) é igual a $(5,3 \pm 1,9)$ mim; relativamente alto. A máxima variação de intensidade de reflectância para a fase sensora caracterizada ocorre em 510 nm, com faixa linear de resposta frente ao monóxido de carbono

igual a 0–2,5%. Os limites de detecção e quantificação são iguais a $(0,15 \pm 0,03)$ e $(0,49 \pm 0,12)$ % de CO, respectivamente.

A última etapa deste trabalho foi a avaliação da influência de alguns gases na resposta para o monóxido de carbono. Observou-se que N_2O não interfere na resposta para CO. NH_3 fornece um erro positivo de aproximadamente 12,5% na intensidade de reflectância para a resposta do CO, quando as concentrações são iguais a 1000 ppm_v de NH_3 e 2,5% de CO. NO_2 , HCl, Cl_2 e H_2S reagem irreversivelmente com a fase sensora, enquanto que SO_2 reage em um comprimento de onda distinto daquele observado para o CO.

Assim sendo, as perspectivas para este trabalho incluem a aplicação do sensor para a determinação de CO em amostras naturais, como escapamentos de automóveis e fumaça de cigarro, além de uma investigação mais detalhada para a determinação simultânea de CO e SO_2 , empregando-se, preferencialmente um fotômetro de LEDs [114], cujas intensidades de radiação minimizam a degradação da fase sensora, aumentando o seu tempo de vida útil.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F.; *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1247.
2. Ballantine, D. S.; Callahan, D.; *Talanta* **1992**, *39*, 1657.
3. Gauglitz, G.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *381*, 141.
4. De Oliveira, W. A.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 76.
5. Sotomayor, M. P. T.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2000.
6. Taib, M. N.; Narayanaswamy, R.; *Analyst* **1995**, *120*, 1617.
7. Saari, L. A.; *Trends Anal. Chem.* **1987**, *6*, 85.
8. Borman, S. A.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1616A.
9. Newcombe, D. T.; Cardwell, T. J.; Catrall, R. W.; Kolev, S. D.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *401*, 137.
10. Sotomayor, M. P. T.; Raimundo Jr., I. M.; De Oliveira Neto, G.; De Oliveira, W. A.; *Sens. Actuators B* **1998**, *51*, 382.
11. Mohr, G. J.; Wolfbeis, O. S.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *292*, 41.
12. Chan, C. M.; Fung, C. S.; Wong, K. Y.; Lo, W.; *Analyst* **1998**, *123*, 1843.
13. Gupta, B. D.; *Sens. Actuators B* **2001**, *80*, 132.
14. Narayanaswamy, R.; *Analyst* **1993**, *118*, 317.
15. Norris, J. O. W.; *Analyst* **1989**, *114*, 1359.
16. Gupta, V. K.; Chandra, S.; Mangla, R.; *Eletrochim.* **2002**, *47*, 1579.
17. Wolfbeis, O. S.; *Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors*, vol. I e II, CRC Press, Boca Raton, 1991.
18. Brook, T. E.; Narayanaswamy, R.; *Sens. Actuators B* **1998**, *51*, 77.
19. Schulman, S. G.; Chen, S.; Bai, F.; Leiner, L.; Wolfbeis, O. S.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *304*, 165.
20. Weighl, B. H.; Holobar, A.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *334*, 162.

21. Jiri, J.; *Principles of Chemical Sensors*, CRC Press, 1989.
22. Manahan, S. E.; *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994.
23. Desai, R. R.; Lakshminarayana, D.; Patel, P. B; Panchal, C. J.; *Sens. Actuators B* (no prelo - disponível online em 13/12/2004).
24. Zampolli, S.; Elmi, I.; Ahmed, F.; Passini, M.; Cardinali, G. C.; Nicoletti, S.; Dori, L.; *Sens. Actuators B* **2004**, *101*, 39.
25. Tanaka, T.; Ohyama, T.; Maruo, Y. Y.; Hayashi, T.; *Sens. Actuators B* **1998**, *47*, 65.
26. Yu, C.; Wang, Y.; Hua, K.; Xing, W.; Lu, T.; *Sens. Actuators B* **2002**, *86*, 259.
27. Christie, S.; Scorsone, E.; Persuad, K.; Kvasnik, F.; *Sens. Actuators B* **2003**, *90*, 163.
28. Kanazawa, E.; Sakai, G.; Shimano, K.; Kanmura, Y.; Teraoka, Y.; Miura, N.; Yamazoe, N.; *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 72.
29. Ling, Z.; Leach, C.; *Sens. Actuators B* **2004**, *102*, 102.
30. Eghbal, M.; Pennefather, P. S.; O'Brien, P. J.; *Toxicology* **2004**, *203*, 69.
31. Bradley, K. S.; Stedman, D. H.; Bishop, G. A.; *Chemosphere* **1999**, *1*, 66.
32. Lora, E. E. S.; Salomon, K. R.; *Energy Conver. Manag.* **2005**, *46*, 1294.
33. Andersen, K.; Kjaer, T.; Revsbech, N. P.; *Sens. Actuators B* **2001**, *81*, 42.
34. Tsuneda, S.; Mikami, M.; Kimochi, Y.; Hirata, A.; *J. Hazard. Mater. B* **2005**, *119*, 93.
35. Martinelli, G.; Carotta, M. C.; Ferroni, M.; Sadaoka, Y.; Traversa, E.; *Sens. Actuators B* **1999**, *55*, 99.
36. Ando, M.; Kobayashi, T.; Iijima, S.; Haruta, M.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (9), 1779.
37. Ando, M.; Kobayashi, T.; Iijima, S.; Haruta, M.; *Sens. Actuators B* **1995**, *24-25*, 851.
38. Yang, B.; Carotta, M. C.; Faglia, G.; Ferroni, M.; Guidi, V.; Martinelli, G.; Sberveglieri, G.; *Sens. Actuators B* **1997**, *43*, 235.
39. Sharma, R. K.; Chan, P. C. H.; Tang, Z.; Yan, G.; Hsing, I. M.; Sin, J. K. O.; *Sens. Actuators B* **2001**, *72*, 160.

40. Yasuda, A.; Shimidzu, T.; *Reac. Func. Polym.* **1999**, *41*, 235.
41. Currie, J. F.; Essalik, A.; Marusic, J. C.; *Sens. Actuators B* **1999**, *59*, 235.
42. Ménini, P.; Parret, Guerrero, M.; Soulantica, K.; Erades, L.; Maisonnat, A.; Chaudret, B.; *Sens. Actuators B* **2004**, *103*, 111.
43. Kim, S. T.; Park, M. S.; Kim, H. M.; *Sens. Actuators B* **2004**, *102*, 253.
44. Parry, D. A.; Sallah, M. M.; Peterson, I. R.; Hollyoak, R.; *Supramolec. Sci.* **1997**, *4*, 427.
45. Alves, F. L.; Raimundo Jr.; I. M.; Gimenez, I. F.; Alves, O. L.; *Sensors Actuators B* (no prelo – disponível online em 11/11/2004).
46. Williams, P. L.; Burson, J. L.; *Industrial Toxicology*, Van Nostrand Reinhold, 1985.
47. Baird, C.; *Química Ambiental*, Bookman, 2002.
48. Omaye, S. T.; *Toxicology* **2002**, *180*, 139.
49. Gorman, D.; Drewry, A.; Huang, Y. L.; Sames, C.; *Toxicology* **2003**, *187*, 25.
50. He, J. B.; Chen, C. L.; Liu, J. H.; *Sens. Actuators B* **2004**, *99*, 1.
51. Barbé, C.; Rochetaing, A.; Kreher, P.; *Environm. Toxicol. Pharmacol.* **1999**, *8*, 23.
52. Gorman, D. F.; Huang, Y. L.; Williams, C.; *Toxicology* **2001**, *165*, 97.
53. Misra, S. C. K.; Mathur, P.; Srivastava, B. K.; *Sens. Actuators B* **2004**, *114*, 30.
54. Gioda, A.; Aquino Neto, F. R.; *Quim. Nova* **2003**, *26*(3), 359.
55. Langston, P.; Gorman, D.; Runciman, W.; Upton, R.; *Toxicology* **1996**, *114*, 223.
56. Miró, Ó.; Alonso, J. R.; Casademont, J.; Jarreta, D.; Márques, Á. U.; Cardellach, F.; *Toxicol. Lett.* **1999**, *110*, 219.
57. Raub, J. A.; Mathieu-Nolf, M.; Hampson, N. B.; Thom, S. R.; *Toxicology* **2000**, *145*, 2.
58. Gorman, D.; Huang, Y. L.; Williams, C.; *Toxicology* **2002**, *179*, 79.
59. Brunssen, S. H.; Morgan, D. L.; Parham, F. M.; Harry, G. J.; *Toxicology* **2003**, *194*, 51.
60. Thom, S. R.; Fisher, D.; Zhang, J.; Bhopale, V. M.; Cameron, B.; Buerk, D. G.; *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2004**, *194*, 280.

61. <http://www.quimica.ufpr.br/~ssta/monoxcarb.html>, acessada 09/01/2004.
62. Mochizuki, K.; Sorita, R.; Takashima, H.; Nakamura, K.; Lu, G.; *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 190.
63. Miura, N.; Raisen, T.; Lu, G.; Yamazoe, N.; *Sens. Actuators B* **1998**, *47*, 84.
64. Mandayo, G. G.; Castaño, E.; Gracia, F. J.; Cirera, A.; Cornet, A.; Morante, J. R.; *Sens. Actuators B*, **2003**, *95*, 90.
65. Salechi, A.; Nikfarjam, A.; *Sens. Actuators B*, **2004**, *101*, 394.
66. Wal, P. D., Rooij, N. F., Hep, M. K.; *Sens. Actuators B*, **1996**, *35-36*, 119.
67. Saliba, P.R., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1993.
68. Matias, F.A.A., Tubino, M., *J. of Air & Waste Manage. Assoc.*, **2001**, *51*, 962.
69. Wu, R. J.; Hu, C. H.; Yeh, C. T.; Su, P. G.; *Sens. Actuators B* **2003**, *96*, 596.
70. Dixit, V.; Misra, S. C. K.; Sharma, B. S.; *Sens. Actuators B* **2005**, *104*, 90.
71. He, J. B., Chen, C. L., Liu, J. H., *Sens. Actuators B* **2004**, *99*, 1-5.
72. Mortimer, R. J., Beech, A.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47* 3383.
73. Tan, Y., Tan, T. C.; *Sens. Actuators B* **1995**, *28*, 113.
74. Mukundan, R.; Brosha, E. L.; Garzon, H.; *Sol. State Ionics* **2004**, *175*, 497.
75. Gimenez, I. F.; Alves, O. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 640.
76. Kirss, R. U.; Eisenberg, R.; *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3372.
77. Balch, A. L.; Benner, L. S.; Olmstead, M. M.; *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2996.
78. Olmstead, M. M.; Benner, L. S.; Hope, H.; Balch, A. L.; *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *32*, 193.
79. Benner, L. S.; Balch, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6099.
80. Brown, M. P.; Puddephatt, R. J.; Rashidi, M.; *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *23*, L33.
81. Benner, L. S.; Olmstead, M. M.; Hope, H.; Balch, A. L.; *Organometal. Chem.* **1978**, *153*, C31.
82. Gimenez, I. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2002.
83. Rahman, M.; Brazel, C. S.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1223.
84. Cano, J. M.; Marín, M. L.; Sánchez, A.; Hernandis, V.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *963*, 401.

85. Marcilla, A.; García, S.; García-Quesada, J. C.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 458.
86. Wang, H.; Sun, L.; Armstrong, R. D.; *Eletrochim. Acta*; **1996**, *41*, 1491.
87. Langmaier, J.; Stejskalová, K.; Samec, Z.; *J. Electroanal. Chem.*; **2002**, *521*, 81.
88. Pérez, M. A. A.; Marín, L. P.; Quintana, J. C.; Yazdani-Pedram, M.; *Sens. Actuators B* **2003**, *89*, 262.
89. Wolfbeis, O. S.; *Anal. Chem.* **2004**, *46*, 3271.
90. Wygladacz, K.; Durnas, M.; Parzuchowski, P.; Brzózka, Z.; Malinowska, E.; *Sens. Actuators B* **2003**, *95*, 366.
91. Eugester, R.; Rosatzin, T.; Rusterholz, B.; Aeberdsold, B.; Pedrazza, U.; Rüegg, D.; Schmid, A.; Spichiger, E.; Simon, W.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *289*, 1.
92. Fu, B.; Bakker, E.; Yun, J. H.; Yang, V. C.; Meyerhoff, M. E.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2250.
93. Bonora, S.; Ercoli, L.; Torreggiani, A.; Fini, G.; *Thermochim. Acta* **2002**, *385*, 51.
94. Pita, V. J. R. R.; Sampaio, E. E. M.; Monteiro, E. E. C.; *Polym. Test.* **2002**, *21*, 545.
95. van Oosterhout, J. T.; Gilbert, M.; *Polymer*, **2003**, *44*, 8081.
96. Gibbons, W. S.; Patel, H. M.; Kusy, R. P.; *Polymer* **1997**, *38(11)*, 2633.
97. Mohr, G. J.; Nezel, T.; Keller, U. E. S.; *Anal. Chim. Acta*, **2000**, *414*, 181.
98. Assumpção, R. M. V.; Morita, T.; *Manual de soluções, reagentes e solventes – padronização – preparação – purificação*, Edgard Blücher LTDA, 1968.
99. http://www.rohmhaas.com/ionexchange/Pharmaceuticals/Bioprocessing_doc/english/xad4.PDF, acessada em 12/01/2004.
100. Liu, X.; Bouchard, G.; Girault, H. H.; Testa, B.; Carrupt, P. A.; *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 7036.
101. Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood and Puntice Hall, 1993.
102. McPeak, H.; Hahn, C. E. W.; *J. Eletrochem. Chem.* **1997**, *427*, 179.

103. Kinney, C. A.; Mandernack, K. W.; Mosier, A. R.; *Soil Biol. Biochem.* **2005**, *37*, 837.
104. Manahan, S. E.; *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, 1993.
105. Pancheri L.; Oton, C. J.; Gaburro, Z.; Soncini, G.; Pavesi, L.; *Sens. Actuators B* **2004**, *97*, 45.
106. Langmaier, J.; Opekar, F.; Samec, Z.; *Sens. Actuators B* **1997**, *41*, 1.
107. Parmar, R. S.; Satsangi, G. S.; Lakhani, A.; Srivastava, S. S.; Prakash, S.; *Atmosph. Environm.* **2001**, *35*, 5979.
108. Kirss, R. U.; Forsyth, D. A.; Plante, M. A.; *J. Organometal. Chem.* **2003**, *688*, 206.
109. Hunt, C. T.; Balch, A. L.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2267.
110. Zhang, Z. Jiang, H.; Xing, Z.; Zhang, X.; *Sens. Actuators B* **2004**, *102*, 155.
111. James, B. R.; *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 2213.
112. <http://www.epa.gov/air/airtrends/sulfur.html>, acessada em 29/04/2005.
113. Maisonnat, A.; Farr, J. P.; Balch, A. L.; *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *53*, L217.
114. Pringle, P. G.; Shaw, B. L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, *19*, 892.
115. Pringle, P. G.; Shaw, B. L.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 81.
116. Fonseca, A., Raimundo Jr., I. M.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, *522*, 223.