MARCOS APARECIDO CHAVES FERREIRA

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO
UTILIZANDO MÉTODOS ELETROQUÍMICOS E ÓPTICOS PARA
MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA QUALIDADE DA ÁGUA

São Paulo
2007

MARCOS APARECIDO CHAVES FERREIRA

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO
UTILIZANDO MÉTODOS ELETROQUÍMICOS E ÓPTICOS PARA
MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA QUALIDADE DA ÁGUA

Tese apresentada á Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Elétrica

São Paulo
2007

MARCOS APARECIDO CHAVES FERREIRA

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO
UTILIZANDO MÉTODOS ELETROQUÍMICOS E ÓPTICOS PARA
MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA QUALIDADE DA ÁGUA

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Elétrica

Área de Concentração: Engenharia de
Sistemas Eletrônicos

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos
Seabra

São Paulo

2007

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 30 de Outubro de 2007.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Ferreira, Marcos Aparecido Chaves

Desenvolvimento de sensores de oxigênio dissolvido utilizando métodos eletroquímicos e ópticos para monitoramento em tempo real da qualidade da água / M.A.C. Ferreira. -- ed.rev. -- São Paulo, 2007.

154 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Eletroquímica 2.Circuitos eletrônicos 3.Sensor de oxigênio dissolvido 4.Água (Qualidade) 5.Sensores ópticos 6.Cerâmicas verdes 7.LTCC I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho, que foi mescla de ensaios em campo e desenvolvimento em laboratório, contando com o apoio de diversas pessoas. Gostaria de agradecer a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para sua realização.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Seabra pela orientação, paciência e confiança por mais um período de parceria.

Ao Prof. Dr. Mario Ricardo Gongora-Rubio por compartilhar e apoiar o desenvolvimento com as cerâmicas verdes (LTCC). A Prof^a. Dr^a. Hideko Yamanaka pelas sugestões apresentadas durante a qualificação. A Prof^a. Dr^a. Dione Mari Morita pela revisão introdutória da tese. Ao Prof. Dr. José Eurico P. Cyrino pelo empréstimo dos sensores.

Ao técnico agrícola Emerson Esteves (Acquapeixe) e aos professores Winebaldo de Carvalho, Antonio Carlos Diniz do Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza (CEETEPS) e da ETEC de Monte Aprazível – SP por terem confiado a nós a tarefa de desenvolver equipamentos para monitoramento da qualidade da água que possam contribuir com a piscicultura brasileira.

Aos Prof. Dr. Nilton Itiro Morimoto, Dr. Luís da Silva Zambom, Dr. Ronaldo D. Mansano, Dr. Marcelo Bariatto Andrade Fontes e Dr. Eliphas Wagner Simões pela disponibilidade de recursos e equipamentos para os processos de fabricação realizados no laboratório.

Aos técnicos do Laboratório de Sistemas Integráveis, Adir, Alexandre, Rubens, Elisio e Nelson Ordones e Renato Franzin pelo suporte, prontidão e atenção dispensados.

Aos alunos Leandro Alcatrão e ao mestrando Paulo Fracalossi Ciampa pela disponibilidade com as montagens eletrônicas.

A todos os colegas do LSI/USP, Arlindo Cesário, Leornado Yamanaka, Felipe Sabino, Vanessa Del Cacho, Fernando Almeida, Bruno Soares, em especial ao Roberto Leminski e Sérgio pela revisão, Marcio Hatano e Edvaldo Oliveira pelos momentos de descontração e Zaira Mendes da Rocha pela amizade e sociedade.

A família da tia Jacira e tia Corina, e ao primo Rogério por terem me acolhido com carinho durante minhas estadias em São Paulo.

Ao velho amigo Jean Marcos de Souza Ribeiro e ao casal Cláudio e Carla Valentim, por cultivarem nossas amizades.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro. A Comissão de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP.

Aos novos integrantes da família: Aline, Silvia e aos sobrinhos que enchem-nos de alegria: Gabriel e Lara.

Aos meus pais, pelo amor, apoio e compreensão.

A minha esposa Kellen pela paciência e carinho, e por todas as batalhas que passamos e vencemos juntos, tendo Deus sempre presente em nossas vidas, nos suprimdo e Nele depositando nossa fé.

RESUMO

Este trabalho visou o desenvolvimento de sensores de oxigênio dissolvido (OD) utilizando tecnologias de filmes espessos, possibilitando baixo custo de produção, mantendo porém a durabilidade e precisão necessárias para o emprego no monitoramento de águas mananciais. Tal desenvolvimento também incluiu o desenvolvimento de circuitos eletrônicos próprios para o funcionamento completo e autônomo dos sensores. Aplicando-se o princípio de funcionamento do sensor eletroquímico de oxigênio dissolvido baseado na célula de Clark(1956), desenvolveu-se inicialmente esta célula confeccionada em PVC com dimensões tradicionais e, posteriormente, utilizou-se a tecnologia LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*) como substrato do sensor em uma microconfiguração planar. Essa inovação permitiu estudar as facilidades de construção com este substrato, várias composições para o eletrólito, espessura das membranas em FEP e PDMS, e o uso das técnicas de medidas tais como polarização contínua, polarização pulsada e voltametria cíclica. Os sensores desenvolvidos foram estudados em condições de monitoramento contínuo e chegaram a alcançar 4 meses de durabilidade utilizando membrana de FEP com deriva de $0,14 \text{ \% hora}^{-1}$. Verificou-se através dos ensaios que a configuração da célula eletroquímica de 3 eletrodos estende a durabilidade dos microsensores, pois esta configuração atenua a redução da prata sobre o catodo.

Devido a recente regulamentação da detecção óptica do OD pela ASTM, inclui-se neste trabalho o princípio da técnica de medição através da detecção da luminescência. Apresenta-se a implementação de um sistema óptico de detecção utilizando LEDs de alto brilho como fonte de excitação e fotodiodo com filtro de cor embutido para a detecção da intensidade luminescente de um complexo de rutênio (Ru(dpp)) imobilizado em filme sol-gel e em silicone PDMS. O sensor óptico imobilizado em filme sol-gel operando em modo contínuo apresentou a menor deriva ($0,03 \text{ \% hora}^{-1}$) dentre os microssensores ópticos construídos. A adição de uma fina camada de silicone preto sobre a imobilização sol-gel proporcionou maior durabilidade e imunidade do filme à variação de salinidade da amostra sem prejudicar o tempo de resposta do sensor.

Palavras Chaves: sensor de oxigênio dissolvido, polarográfico, LTCC, sensores ópticos, luminescência.

ABSTRACT

This work aims the development of a dissolved oxygen (DO) sensor using thick film technology, which has low cost of production and keeps sensors durability and precision acceptable for their use in the monitoring of water sources. This development also includes the complete electronic circuits for autonomous monitoring.

Using the principles of oxygen electrochemical sensors based on Clark's cell, this cell is initially built in PVC with traditional dimensions and afterwards build in LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) technology as a substrate for the sensor in a microplanar configuration. This innovation allowed the study of constructive aspects, especially by changing substrate configuration, compositions for the electrolyte, thickness of the FEP or PDMS membrane, and the use of diverse electronic measurement techniques such as continuous polarization, pulsed polarization and cyclic voltammetry.

Sensors submitted to continuous monitoring could reach 4 months of duration, using FEP membrane, drifting $0.14 \% h^{-1}$. A 3 electrodes electrochemical cell configuration can extend the sensor's life, presenting a low drift for both sensors types, because this new configuration attenuates the reduction of the silver over the cathode.

Due to recent regulation of the optical detection of OD by ASTM, this work includes the measurement of DO through the detection of luminescent patterns. Such a system was developed by using high brightness LED's as excitement sources and special photodiodes embedded with color filters as luminescence intensity detectors. The ruthenium complex (Ru(dpp)) immobilized in a sol-gel film and in PDMS was used as oxygen-sensitive material.

The optical sensor immobilized in sol-gel film operating in continuous mode presented the lowest drift ($0.03 \% h^{-1}$) of all built sensors. The addition of a thin layer of black silicone over the sol-gel immobilization provided a greater durability and the immunity of the film and to sample salinity variation, without prejudice to the sensor response time.

Keywords: dissolved oxygen sensor, polarographic, LTCC, optic sensors, luminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Sensor OD recoberto por membrana: (a) sensor comercial, (b) Corte transversal (HITCHMAN, 1978).....	22
Figura 2.2: Diagrama esquemático para a célula patenteada de Clark (CLARK, 1959).....	23
Figura 2.3: Camadas de transporte do oxigênio até o catodo recoberto por membrana (LINEK et al., 1988).	25
Figura 2.4: Polarograma de um sensor de oxigênio dissolvido (LINEK et al., 1988).	26
Figura 2.5: Perfil para as concentrações do oxigênio em um sensor OD recoberto por membrana. (a) condições iniciais da concentração antes da polarização, (b) perfil de concentração durante a polarização até o estado estacionário t_{∞} (HITCHMAN, 1978). .	29
Figura 2.6: Componentes do processo de difusão à superfície eletródica (Ticianelli, 1998)...	30
Figura 2.7: Modelo simplificado de uma camada para o perfil das concentrações do oxigênio em um sensor OD recoberto por membrana(JONES; HEINDEL, 2007)	31
Figura 2.8: Variação de corrente com o tempo para o sensor recoberto por membrana (HITCHMAN, 1978).....	32
Figura 2.9: Condição de difusão em uma miniaturização do eletrodo.	33
Figura 2.10: diagrama em bloco para circuito de compensação.....	39
Figura 3.1 : Princípio de funcionamento do sensor de oxigênio óptico onde (espectro de excitação) $\lambda_1 < \lambda_2$ (espectro de emissão), (intensidade da luminescência com ausência O_2) $I_0 > I$ (intensidade da luminescência com presença O_2), (tempo de vida com ausência O_2) $\tau_0 > \tau$ (tempo de vida com presença O_2) (TENGBERG, 2004).....	42
Figura 3.2: Diagrama de Jablonski (Oliveira; Gutz; Carvalho, 2007).....	43
Figura 3.3: Espectro de absorção, emissão e excitação de alguns complexos de rutênio pesquisados (ROTH, 2000).	46
Figura 3.4: Conceito de medida com optrodos (LEINER, 2001).....	47
Figura 3.5: Diagrama do sensor Hatch, 2004 ilustrando a constituição do sensor OD óptico (MITCHELL, 2007).	48
Figura 3.6: Diagrama original para medição do tempo de vida através da diferença de fase (INBERG, 2003).....	49
Figura 3.7: (a) Esquema de um sensor óptico, (b)Detalhes da parte óptica mostrando o disco PMMA (MCDONAGH et al., 2001).....	50
Figura 3.8 : Comparação do rendimento quântico e o tempo de vida da luminescência na detecção do oxigênio entre vários compostos (ROTH, 2000).....	51
Figura 3.9: Esquema de medição do OD em um sensor planar, através de um câmera CCD de alta taxa de captura, mostrando o processamento de imagem e o controle de disparo e fonte de excitação (HOLST; GRUNWALD, 2001).	53
Figura 3.10 : Variação da intensidade de luminescência de um sol-gel a base de <i>Erythrosin B</i> em função da concentração do oxigênio (GILLANDERS et al., 2004).....	57
Figura 4.1 : (a) Desenho CAD do sensor convencional, (b) respectivo sensor convencional desenvolvido para ensaios.	60
Figura 4.2 : Esquema elétrico do circuito de polarização e aquisição de sensores.	62
Figura 4.3: Arranjo experimental mostrando placas de controle e aquisição simultânea de sensores OD em um reservatório para ensaios com controle de válvulas para aeração e desaeração.....	63

Figura 4.4: Exemplo de sonda de oxigênio dissolvido empregando técnicas de filme espesso: (a) vista superior; (b) vista em corte de um dos sensores. (GLASSPOOL; ATKINSON, 1998).....	64
Figura 4.5 : (a) Exemplo de sonda de oxigênio dissolvido com arranjo de microeletrodos empregando técnicas de filmes espessos e de filmes finos (WITTKAMPF et al., 1997).....	65
Figura 4.6 : Eletrodos de referência Ag/AgCl construídos sobre a vitrocerâmica LTCC.....	66
Figura 4.7: Absorbância e emissão de fluorescência do Ru(dpp). Absorção $\lambda_{\text{max}} = 455\text{nm}$, luminescência $\lambda_{\text{max}} = 613\text{nm}$ (FLUKA, 2007).	68
Figura 4.8: Indicador fluorescente Ru(dpp) imobilizado em duas formas para detecção do OD: (a) filme sol-gel sobre uma lâmina de vidro e (b) membrana de PDMS.....	69
Figura 4.9: Detalhe do conjunto de excitação e detecção desenvolvido para o sensor óptico OD.	70
Figura 4.10: OP101 Burr–Brown (a) encapsulamento Dip; (b) esquema de ligação; (c) resposta spectral.....	72
Figura 4.11: Fotodiodo TSLR257 TAOS: (a) encapsulamento Dip; (b) circuito interno; (c) resposta espectral (TAOS, 2007).....	72
Figura 4.12: Circuito esquemático para ligação dos fotodiodos incluindo um conversor A/D de 12 bits.....	73
Figura 5.1: Ensaios para um sensor convencional em função da temperatura da amostra saturada em ar para diversas membranas empregadas, mantendo-se diâmetro de catodo 0.9 mm e eletrólito KCl 3M.	74
Figura 5.2: Fotos do sensor OD convencional em uma aplicação de monitoramento contínuo de campo. (a) monitorando a oxigenação em uma piscicultura, (b) detalhe do sensor com área sensora livre de obstrução.	76
Figura 5.3: Amostras com eletrodos serigrafados de prata e ouro em LTCC com problemas de aderência.....	79
Figura 5.4: Sequência de deposição (pastas de prata) sobre LTCC.	79
Figura 5.5 : Circuito do Pic-voltamétrico desenvolvido para monitoramento dos diversos eletrodos de referência construídos.	80
Figura 5.6 : Tela do programa desenvolvido para o monitoramento multiplexado da voltametria cíclica sobre os eletrodos de referência experimentais.	81
Figura 5.7: Pontos de oxidação do monitoramento contínuo dos eletrodos de referência serigrafados sobre a vitrocerâmica LTCC com diversas espessuras da pasta de prata e mesmo método de cloretação aplicando corrente em solução HCl.	82
Figura 5.8: Variação de potencial para eletrodos serigrafados com 1 camada 6146, cloretados com formas diferentes.	83
Figura 5.9: Etapas de construção do sensor utilizando a tecnologia de cerâmicas verdes. (a) desenho CAD das camadas em LTCC; (b) Destaque para a disposição do catodo utilizando a laminação das camadas e (c) perfil do sensor sinterizado destacando o reservatório para eletrólito composto pela laminação; (d) aparência final para o sensor com a fixação do eletrólito e membrana.....	85
Figura 5.10: Resposta em corrente do sensor em função da concentração do oxigênio dissolvido (FERREIRA; ROCHA; SEABRA, 2004).....	86
Figura 5.11: Desenhos para o sensor OD com diferentes formatos e áreas para o reservatório de eletrólito.....	88
Figura 5.12: Sequência de ensaios do sensor OD com maior área do reservatório em contato com a membrana. (a) início do ensaio, (b) 10 dias de ensaio (c) após 20 dias de ensaio.....	89
Figura 5.13: Sequência de ensaios do sensor OD com área de reservatório reduzida e distante do catodo. (a) início do ensaio, (b) 10 dias de ensaio (c) após 20 dias de ensaio, destacando a redução metálica nas bordas do catodo.....	90

Figura 5.14: Características voltamétricas do sensor OD em meio saturado em função da temperatura. Catodo de ouro: Ø 0,4 mm; varredura: 50 mV/s; eletrólito gel 3 M KCl; membrana FEP 12,5µm de espessura.	91
Figura 5.15: Características voltamétricas do sensor OD em função da concentração do oxigênio para membrana FEP 12,5µm de espessura. Temperatura: 25±0,2C°; catodo de ouro: Ø 0,4 mm; varredura: 50 mV/s; eletrólito gel 3 M KCl.	92
Figura 5.16: Características voltamétricas do sensor OD em função da concentração do oxigênio para membrana FEP 25µm de espessura. Temperatura: 25±0,2C°; catodo de ouro: Ø 0,4 mm; varredura: 50 mV/s; eletrólito gel 3 M KCl.	92
Figura 5.17: Características voltamétricas do sensor OD em função da concentração do oxigênio para membrana FEP 12,5µm de espessura. Temperatura: 25±0,2C°; catodo de ouro: Ø 1 mm; varredura: 50 mV/s; eletrólito gel 3 M KCl.	93
Figura 5.18: Tempo de resposta (t_s) do sensor OD com membrana FEP 12,5µm de espessura em função da concentração do eletrólito KCl. Temperatura: 25±0,2C°; catodo de ouro: Ø 0,4 mm; varredura: 50 mV/s.	94
Figura 5.19: Sensor de OD em substrato LTCC com invólucro em PDMS funcionando como membrana.	95
Figura 5.20: Etapas de construção do invólucro em PDMS.	96
Figura 5.21: Gráfico de resposta para primeiras 50 horas de monitoramento contínuo de dois sensores LTCC acompanhados pelo sensor comercial (OD e temperatura), membrana PTFE 25 µm presa com suporte acrílico, eletrólito 0,3M KCl dissolvido em gel Aristoflex®, sensor 1 (catodo prata) e sensor 2 (catodo de ouro) Acatodo ≈ 1,23 mm ²	98
Figura 5.22: Dados retirados da figura 5.21 para a determinação das equações de calibração para os sensores experimentais em LTCC: (a) eq. de calibração para o sensor 1, (b) eq. de calibração para o sensor 2, (c) comparação entre as concentrações determinadas e o sensor galvânico.	99
Figura 5.23: Resposta dos sensores LTCC e OD e sensor comercial a uma condição de saturação do OD. Pontos com intervalo de 24 horas. Membrana PTFE 25 µm presa com suporte acrílico, eletrólito 0,3M KCl dissolvido em gel Aristoflex®, sensor 1 (catodo prata) e sensor 2 (catodo de ouro) Acatodo ≈ 1,23 mm ²	100
Figura 5.24: Aparência dos sensores em LTCC+PTFE mostrando a deterioração do eletrólito em gel. (a) sensor 1 (catodo prata) após o monitoramento por 4 meses, (b) sensor 2 (catodo de ouro) após o monitoramento por 3,5 meses.	101
Figura 5.25: Gráfico de resposta para primeiras 60 horas de monitoramento contínuo do sensor com PDMS, eletrólito 0,05 M KCl dissolvido em gel a base de carbopol, Acatodo ≈ 0,17 mm ²	102
Figura 5.26: Detalhe da resposta do sensor PDMS após 20 horas de operação.	103
Figura 5.27: Resposta sensor com PDMS em relação ao sensor galvânico a uma condição de saturação do OD. Pontos com intervalo de 24 horas, eletrólito 0,05 M KCl dissolvido em gel a base de carbopol, Acatodo ≈ 0,17 mm ²	104
Figura 5.28: (a) estado inicial e (b) estado final do sensor com PDMS após 2,5 meses de operação contínua.	105
Figura 5.29: Detalhe do sensor comercial polarográfico modelo DO 080510, marca Orion® com anodo em prata.	106
Figura 5.30: Sequência ilustrando a formação de um depósito sobre o catodo de em um sensor comercial (a) início da polarização, (b) 7 horas de polarização contínua e (c) 17 horas de polarização contínua.	107
Figura 5.31: Ilustração de montagem do sensor de OD Orion modelo DO 080510 em uma montagem de 3 eletrodos com *eletrodo auxiliar adaptado.	108

Figura 5.32: (a)(b) Ilustração da utilização da técnica de polarização pulsada em um sensor OD, (c) diagrama do circuito experimental para polarização pulsada e leitura <i>sample-hold</i> .	109
Figura 5.33: Gráfico dos dados de leitura pulsada sobre o sensor convencional: pulso 1-leitura em 100ms, pulso 2- leitura em 200ms após polarização.	111
Figura 5.34: Detalhe do sensor OD na sonda Multi-sensor modelo YSI 600R que utiliza a técnica pulsada para OD.	111
Figura 5.35: Circuito Híbrido sensor + amplificador sobre mesmo substrato.	112
Figura 5.36: Imobilização do indicador Ru(dpp) para detecção do OD em duas formas: (a) filme sol-gel e (b) polímero PDMS.	113
Figura 5.37: Aparência do indicador luminescente nas duas formas de imolização: (a) filme sol-gel e (c) membrana PDMS iluminados com luz branca; (b) filme sol-gel e (d) membrana PDMS iluminados com a fonte de excitação na cor azul.	114
Figura 5.38: Espectro de absorção para diversas amostras preparadas com rutênio. Amostras de 1 à 4 em filme sol-gel e amostra 5 em silicone PDMS . T=28°C. Branco= Ar. Caminho óptico=1cm.	115
Figura 5.39: Emissão espectral do indicador imobilizado em membrana PDMS e em sol-gel utilizando um led de excitação com pico de 455 nm.	116
Figura 5.40: Gráfico de resposta do sensor OD óptico com filme sol-gel em ambiente gasoso quando submetido a ambiente com alternância de gás N ₂ e Ar em pressão atmosférica e temperatura 27°C.	117
Figura 5.41: Gráfico Stern-Volmer para o sensor com filme sol-gel em pressão atmosférica, temperatura 27°C.	117
Figura 5.42. Resposta de intensidade da fluorescência do sensor óptico em meio aquoso comparada com o sensor comercial do tipo galvânico. (a) resposta em função do tempo, (b) resposta do sensor óptico <i>versus</i> OD galvânico incluindo a regressão linear. Temperatura constante: 25±0,2 °C.	118
Figura 5.43 : Sensor óptico imobilizado em filme sol-gel, resposta para primeiras 100 horas em meio aquoso quando sujeito a alternância de injeção dos gases O ₂ e N ₂ .	119
Figura 5.44: Resposta do sensor óptico com imobilização em filme sol-gel e do sensor comercial imersos em água de torneira após 94 horas de operação; temperatura= 28,4±0,2°C.	120
Figura 5.45: Gráfico Stern-Volmer dos dados apresentados na figura 5.44. $K_{SV} = 0,00255\%^{-1}$, $r^2=0,9676$, temperatura de 28,4±0,2°C.	121
Figura 5.46: Resposta do sensor óptico imobilizado em filme sol-gel ajustada com as equações de linearização da resposta do sensor óptico (3.1) e (3.10) em relação ao sensor comercial imersos em água, temperatura= 28,4±0,2°C.	121
Figura 5.47: Resposta do sensor óptico imobilizado em filme sol-gel ajustada com as equações de linearização da resposta do sensor óptico (3.12) e (3.13) em relação ao sensor comercial imersos em água, temperatura= 28,4±0,2°C.	122
Figura 5.48: Resposta do oxigênio calculado através das equações (3.1)(3.10)(3.12)(3.13) e a resposta ideal para o sensor óptico imobilizado em filme sol-gel em relação a resposta do sensor comercial. Experimento em água de torneira após 94 horas de operação, temperatura= 28,4±0,2°C.	123
Figura 5.49: Gráfico Stern-Volmer dos dados apresentados na figura 5.44. $K_{SV(0-20\%)} = 0,0046\%^{-1}$ com $r^2= 0,99207$, $K_{SV(20-100\%)} = 0,00185\%^{-1}$ com $r^2= 0,95027$, temperatura de 28,4±0,2°C.	124
Figura 5.50: Resposta do oxigênio calculado somente para a faixa entre 0% e 20% do OD através das equações (3.1)(3.10)(3.12)(3.13) e a resposta ideal para o sensor óptico	

imobilizado em filme sol-gel em relação a resposta do sensor comercial. Experimento em água de torneira após 94 horas de operação, temperatura= $28,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$.	125
Figura 5.51 : Resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS para as primeiras 100 horas em meio aquoso sujeito a alternância de injeção dos gases O_2 e N_2 . Experimento em água de torneira, temperatura $24,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$.	127
Figura 5.52: Resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS e do sensor comercial imersos em água de torneira após 50 horas; temperatura= $24,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$.	128
Figura 5.53: Gráfico Stern-Volmer de duas regiões de medida apresentados na figura 5.52. $K_{SV} = 0,00188\%^{-1}$, $r^2 = 0,99525$, temperatura de $24,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$.	128
Figura 5.54: Resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS utilizando as equações de linearizações (3.1) e (3.10) em relação ao sensor comercial imersos em água. Temperatura= $24,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$.	129
Figura 5.55: Resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS utilizando as equações (3.12) e (3.13) em relação ao sensor comercial imersos em água. Temperatura= $24,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$.	129
Figura 5.56: Resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS e do sensor comercial imersos em água de torneira após 50 horas. Temperatura= $24,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$.	130
Figura 5.57. Teste de fluxo comparando sensor óptico imobilizado em filme sol-gel em relação ao sensor comercial. Temperatura constante: $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$.	132
Figura 5.59: Resposta de intensidade da fluorescência do sensor óptico com imobilização em sol-gel em função da temperatura acompanhado pelo sensor comercial.	134
Figura 5.60: Resposta do sensor óptico com imobilização em sol-gel com compensação de temperatura em função da leitura do sensor comercial.	135
Figura 5.61: Resposta de intensidade da fluorescência do sensor óptico com imobilizações em sol-gel, PMDS e sol-gel com cobertura de silicone preto a adição do cloreto de sódio na amostra. Temperatura= $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$.	136
Figura 5.62: Resposta linearizada do sensor óptico com imobilização em sol-gel com cobertura de silicone preto a adição do cloreto de sódio na amostra. Temperatura= $25,2 \pm 0,3^\circ\text{C}$.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Tempo de vida para alguns complexos na ausência do supressor (DEMAS; HARRIS; MCBRIDE, 1977).....	52
Tabela 3.2 : Efeito da temperatura sobre o ângulo de fase na ausência de oxigênio e a constante Stern-Volmer K_{SV} (ENGERT, 2007).	58
Tabela 5.1.1: Constante de compensação para temperatura para as membranas ensaiadas no sensor convencional da figura 5.1.	75
Tabela 5.1.2: Pastas e suas características básicas.	78
Tabela 5.1.3: Tipos de substratos de prata para cada eletrodo.	79
Tabela 5.1.4 : Potencial médio dos diversos eletrodos acima descritos e seus respectivos desvios padrões para um período de 24 horas.	82
Tabela 5.1.5: Potencial médio apresentado para os três tipos de cloretação distintos apresentados na figura 5.8.	83
Tabela 5.2.1: Coeficiente de correlação para os dados apresentados na figura 5.45.....	123
Tabela 5.2.2: Coeficiente de correlação para os dados apresentados na figura 5.45.....	125
Tabela 5.2.3: Coeficiente de correlação para os dados apresentados na figura 5.56.....	131
Tabela 5.2.4: Valores para intensidade de fluorescência para o filme sol-gel e a constante K_{SV} em função da temperatura para os dados da figura 5.59.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ_{em}	comprimento de onda de emissão (nm)
λ_{exc}	comprimento de onda de excitação (nm)
$Ru[bpy]_3^{2+}$	Tris(2,2'-bipiridina rutênio(II))
bpy	2,2'-bipiridina
ETEOS	Etiltrietóxisilano
I_{ar}	Intensidade relativa de fluorescência em solução saturada de ar
I_i	Intensidade inicial relativa de fluorescência
I_{N_2}	Intensidade relativa de fluorescência em solução saturada de Nitrogênio
LCD	Liquid Emitting Display.
LED	Light Emitting Diode.
MTEOS	metiltrietoxissilano
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons.
PdOEP	Octaetil porfirina de paládio(II)
PMMA	polimetilmetacrilato
ORMOSIL	<i>Organically Modified Silicates</i>
Pt-OEKP	Octaetil cetoporfirina de platina (II)
PtOEP	Octaetil porfirina de platina(II)
PVC	Policloreto de vinila
PVF	Polifluoreto de vinila
PVP	polivinilpirrolidona
RCLD	região de corrente limitada por difusão
LTCC	Low Temperature Cofired Ceramic
TMOS	tetrametoxissilano
MTMS	metiltrimetoxissilano
RS-232	Recommend Standard – 232
$Ru(4,7-Me_2phen)_3^3$	tris(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)rutênio(II)
$Ru(4,7-Me_2phen)_3(Cl)_4^2$	Perclorato de tris(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)rutênio(II)
$Ru(4,7-Me_2phen)_3(Ph_4B)^2$	Tetrafeniborato de tris(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)rutênio(II)
$Ru(dpp)_3^{2+}$	Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II).
$Ru(Ph_2 phen)_3^{2+}$	tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)rutênio(II)
$Ru(phen)_2(CN)_2$	cianeto de bis(1,10-fenantrolina)rutênio(II)
$Ru(phen)_2^{3+}$	bis(1,10-fenantrolina)rutênio(II)
TEOS	tetraetoxissilano
UCP	Unidade Central de Processamento
WAN	Wide Area Network
PDMS	poli(dimetilsiloxano)
PTFE	Politetrafluoretileno
FEP	Propileno Etileno Fluorado
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
Aristoflex® AVC	Co-polímero do Ácido Sulfônico Acriloildimetiltaurato e Vinilpirrolidona
ASTM	American Society For Testing And Materials

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 SENSOR ELETROQUÍMICO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO	22
2.1 Princípio de medida	24
2.2 Estimação da corrente catódica.....	28
2.3 Considerações para o desenvolvimento	34
2.3.1 Catodo	34
2.3.2 Anodo	34
2.3.3 Eletrólito	35
2.3.4 Membrana	36
2.3.5 Tipo e arranjo dos sensores.....	37
2.3.6 Instrumentação Eletrônica.....	38
3 SENSOR DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO ATRAVÉS DA LUMINESCÊNCIA	40
3.1 Indicadores e Imobilização	44
3.2 Arranjos dos sensores ópticos	47
3.3 Técnicas de Detecção	50
3.4 Calibração e Linearização.....	53
3.5 Temperatura	57
4 MATERIAL E MÉTODOS	59
4.1 Desenvolvimento Sensor Eletroquímico.....	59
4.1.1 Sensor convencional	59
4.1.2 Circuitos para polarização e aquisição	60
4.1.3 Arranjo experimental	62
4.1.4 Desenvolvimento de sensores planares	64
4.2 Desenvolvimento do Sensor Óptico.....	67
4.2.1 Imobilização do indicador.....	67
4.2.2 Fonte de excitação.....	70
4.2.3 Detecção.....	71
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1 Ensaios com o sensor eletroquímico	74
5.1.1 Ensaios com o sensor convencional	74
5.1.2 Eletrodos de referência serigrafados (Ag/AgCl)	77
5.1.3 Construção do sensor de OD planar	84
5.1.4 Ensaios e comportamento dos sensores	88
5.1.5 Sensor com PDMS	94
5.1.6 Resposta e tempo de vida dos sensores	97
5.1.7 Técnica Pulsada de polarização	108
5.1.8 Sensor Híbrido	111
5.2 Ensaio com sensor óptico.....	112
5.2.1 Obtenção e características dos filmes sensíveis	113
5.2.2 Resposta dos sensores a gases.....	116
5.2.3 Resposta dos sensores em meio aquoso	118
5.2.4 Ensaio com variação do fluxo da amostra.....	131
5.2.5 Temperatura	133
5.2.6 Salinidade.....	135
6 CONCLUSÕES	138
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	142
8 REFERÊNCIAS.....	143
ANEXO A	154

1 INTRODUÇÃO

A água, essencial e insubstituível à existência e bem estar do homem e à manutenção dos ecossistemas do planeta, passou a ser um recurso natural de valor econômico, estratégico e social. A escassez de água em qualidade torna imperativo o desenvolvimento de uma política moderna de manejo desses recursos, visando principalmente permitir sua exploração de maneira consciente e auto-sustentável.

Para racionalizar a gestão dos recursos hídricos do país, o governo vem tentando dar efetividade aos instrumentos de lei relativos à utilização dos corpos d'água utilizados para as diversas finalidades. Com a nova legislação, qualquer uso que se fizer do recurso d'água estará sujeito à autorização, a qual se dará por meio de outorga de direitos de uso. O exercício da outorga de direitos, que inclui a fiscalização ou acompanhamento de uso, tem como principal objetivo assegurar o controle quantitativo do uso da água, ao mesmo tempo os órgãos ambientais tem por atribuição garantir sua qualidade. Nesse sentido, o monitoramento contínuo de parâmetros de qualidade da água e sua quantidade disponível podem se tornar um instrumento eficiente de acompanhamento do uso da água mesmo em regiões afastadas ou inóspitas.

Não sendo possível o monitoramento de todos os parâmetros que indicam alterações antrópicas, foca-se a atenção em parâmetros da qualidade da água passíveis de se medir em campo e que podem indicar diferentes tipos de poluição. Como exemplo as estações de monitoramento da qualidade da água do órgão ambiental paulista (CETESB) e da Agência Nacional de Águas que monitoram: oxigênio dissolvido, pH, condutividade elétrica, temperatura e turbidez para o diagnóstico das bacias (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2004).

A quantidade de oxigênio dissolvido em meios líquidos encontra larga aplicação nas atividades médicas, biológicas, ambientais e oceanográficas. Na prática, o monitoramento da quantidade de oxigênio dissolvido já é utilizado rotineiramente na indústria de produção de bebidas e alimentos, na agricultura (aqüicultura), em estações de tratamento de esgoto e como ferramenta clínica para análise de sangue (ATKINSON et al., 1999). Na área específica de tratamento de

esgoto, a determinação do oxigênio dissolvido é extremamente importante na obtenção dos parâmetros cinéticos para o projeto de reatores aeróbios, controle operacional dos mesmos, avaliação da toxicidade de águas residuárias industriais nos sistemas aeróbios e controle dos processos de nitrificação e desnitrificação curta ou simultânea, onde a manutenção de uma baixa concentração do oxigênio dissolvido é imprescindível (Leite; Morita, 1999) (Ford, 1998) (Rozich; Gaudy, 1992).

O oxigênio dissolvido é o elemento principal do metabolismo dos microorganismos aeróbios que habitam as águas naturais ou os reatores para tratamento biológico de esgoto. O oxigênio é indispensável também para outros seres vivos, especialmente os peixes, onde a maioria das espécies não sobrevive a concentrações inferiores a 4 mg/L (PIVELI; KATO, 2006). Na composição de índices de qualidade de águas, o IAP (Índice de qualidade de água bruta para fins de abastecimento público) e o IVA (Índice de qualidade de água para proteção da vida aquática) utilizados no estado de São Paulo pela CETESB, a concentração de oxigênio dissolvido recebe os maiores pesos das ponderações (CETESB, 2007).

A proposta deste trabalho foi o desenvolvimento de sensores de oxigênio dissolvido planares para aplicação no monitoramento em tempo real da qualidade da água, notadamente águas doces denominadas como classe 2 na resolução Conama 357/2005 (CONAMA, 2005), destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário (natação, esqui aquático, mergulho, etc), à irrigação de hortaliças ou frutas que são consumidas cruas e à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana, sendo esta classe preponderante na maioria dos rios brasileiros.

Este trabalho é uma continuidade do tema de mestrado do autor, no qual foi desenvolvido um sistema especialista que sugeria ou tomava ações a partir da coleta automática de dados da qualidade da água e outras variáveis de manejo relevantes para piscicultura. Os sensores utilizados para o monitoramento, tais como oxigênio dissolvido, pH, ORP e temperatura foram todos comerciais. A conclusão do trabalho de mestrado citou o oxigênio dissolvido como o principal parâmetro para o acompanhamento e manutenção em um cultivo intensivo aquícola. A pesquisa de viabilidade, para implantação de controle baseado neste parâmetro, apontou uma carência de sensores comerciais com custo acessível desenvolvidos para o monitoramento contínuo (FERREIRA, 2002).

O estudo e desenvolvimento de sensores de OD neste trabalho de doutoramento seguiram como orientação geral, as seguintes especificações: a) as sondas de oxigênio dissolvido deveriam ser compactas, passíveis de construção em larga escala, baixo custo e que requeressem longo período (maior que 3 meses) entre as manutenções; b) estudo do desempenho das sondas desenvolvidas em função de suas características, da eletrônica de condicionamento e do tipo de estímulo elétrico empregado; c) caracterização em laboratório para o desempenho das sondas desenvolvidas quanto à precisão, velocidade de resposta, estabilidade, reprodutibilidade e durabilidade identificando possíveis mecanismos de degradação das mesmas; d) comparação de desempenho dessas sondas com sondas tradicionais (tipo bulbo), tanto em laboratório como em aplicações de campo.

Dentre os métodos correntes disponíveis para determinação do oxigênio dissolvido, o método empregando um sensor de oxigênio dissolvido polarográfico ou galvânico, também conhecido como eletrodo de membrana ou eletrométrico representa o método padrão para determinação deste parâmetro com possibilidade de uso no monitoramento em tempo real, de acordo com a NBR 11958 (ABNT, 1989) e a seção 4500-O *Oxygen Dissolved* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2007). Este método basea-se na célula de Clark (LINEK, 1988) onde uma membrana permeável ao oxigênio separa o eletrólito interno e os eletrodos (cátodo e ânodo) do meio externo. Na condição de polarização dos eletrodos, a concentração do oxigênio do meio será proporcional à corrente entre os eletrodos.

Os sensores disponíveis comercialmente são construídos na forma de bulbo. A pesquisa bibliográfica deste tema revelou inúmeros artigos descrevendo sua construção também na forma planar. Os eletrodos eram construídos empregando técnicas de serigrafia (*screen-printing*), impacto de íons (*sputtering*) ou fotocorrosão sobre um substrato plano. Com esta indicação do formato planar, o trabalho baseou-se no emprego de técnicas de microcircuitos (filmes finos/espessos) para o desenvolvimento dos sensores de OD. A construção dos sensores na forma planar tem como impacto imediato a redução do custo de produção, pois possibilita uma produção em escala, uso racional de materiais nobres e a obtenção de sensores miniaturizados. Dentre as possibilidades oferecidas no LSI/PSI/EPUSP (Laboratório de Sistemas Integráveis), vislumbrou-se o uso da técnica inovadora para obtenção dos sensores de OD empregando a prototipação de estruturas

laminadas utilizando fitas de cerâmica verde, ou tecnologia LTCC (*Low Temperature Cofired Ceramic*). Esta técnica de construção apresentou-se interessante aos objetivos expostos inicialmente. A tecnologia LTCC permite a construção das estruturas fluídicas, possui praticidade técnica, baixo custo, alta produtividade e flexibilidade de construção (SWAMIDASS, 2002). Contribuiriam de maneira relevante para o emprego desta tecnologia a intensa experiência do grupo (GONGORA-RUBIO et al., 1999, 2001) e o suporte financeiro de projetos de pesquisas, notadamente o projeto SIAM, processo CNPq n° 55.2083/02-0, durante sua vigência.

Além do método eletrodo de membrana, outros métodos de medida de oxigênio dissolvido são conhecidos: manométrico, métodos químicos, eletroquímicos e ópticos. O método manométrico é baseado numa medida de pressão ou volume realizada em uma câmara apropriada. Apresenta-se como um método adequado em algumas situações, porém exige aparelhagem complexa e cara. Entre os métodos químicos, o método mais conhecido e utilizado é o desenvolvido por Winkler¹ (1888) apud Broenkow; Cline (1969). Amostras com valores de concentração menores que 10% da saturação são imprecisas pelo método Winkler. O método de Winkler ou iodométrico foi muito estudado e passou por muitas modificações, até ser considerado um método padrão para amostras de água. O método apresenta 4 modificações, a saber: método de Winkler modificado pela azida sódica, pelo permanganato, pela floculação com o alumínio e pela floculação com o ácido sulfâmico-sulfato de cobre, sendo a da azida sódica a mais utilizada em amostras de águas. Compreende diversas fases. A primeira é a fixação do oxigênio dissolvido da amostra, que deve ser feita imediatamente após a coleta, para evitar alterações na concentração. As amostras de água de superfície devem ser retiradas através de imersão cautelosa do frasco (utilizam-se frascos de vidro de 300 mL), para evitar borbulhamento. As amostras em profundidade são coletadas usando-se amostradores especiais. Após a coleta, são adicionadas à amostra as soluções de sulfato manganoso, MnSO_4 , e a solução álcali-iodeto-azida, que contém hidróxido de sódio, NaOH , iodeto de sódio, NaI , e a azida sódica, NaN_3 .

¹ WINKLER, L. W. Die bestimmung des im wasser gelosten sauerstoffes. Chem. Ber., v. 21, p. 2843-2855, 1888.

A fixação do oxigênio dissolvido ocorre através da formação de óxido de manganês (precipitado), segundo a reação:

A azida sódica é utilizada para remover a interferência de nitritos, que pode ser representada por:

A segunda fase é a liberação de iodo, que ocorre após a adição de ácido sulfúrico concentrado, que provoca a resolubilização do manganês e o desenvolvimento de uma coloração amarelada, cuja intensidade é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido presente inicialmente na amostra. Esta reação pode ser expressa por:

Note-se que o íon iodeto é oxidado a iodo molecular, proporcionalmente à quantidade de óxido de manganês, que, por sua vez, é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido na amostra, conforme mostrado na reação de fixação.

A fase final da análise é a titulação do iodo liberado com tiossulfato de sódio (iodometria). Esta reação pode ser representada por:

O indicador desta reação é uma solução de amido, com viragem de azul para incolor. Os resultados são expressos em termos de mgO_2/l , utilizando-se o equivalente-grama do oxigênio, ou seja:

$$\text{mgO}_2 / \text{l} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 8000}{\text{ml da amostra}} \quad (1.6)$$

Utilizando-se a solução de tiossulfato 0,025N e titulando-se 100 mL de amostra, tem-se:

$$\text{mgO}_2 / \text{l} = \frac{0,025 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 8000}{100} = 2 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad (1.7)$$

(SAWYER; McCARTY, 1994).

Para águas de despejos industriais este método é pouco preciso, sujeito a sérios problemas de interferências por várias substâncias (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005). O uso deste método exige que a amostra seja coletada no local, seguindo normas padronizadas que especificam desde a sua coleta, armazenagem e transporte.

Mais rápidos e automatizáveis, os métodos eletroquímicos são os mais difundidos na análise OD em laboratórios e no campo, estando a polarografia, a voltametria e a amperometria entre as técnicas mais utilizadas.

Os métodos óticos, incluindo os espectrofotométricos, são bastante utilizados para quantificar o oxigênio dissolvido por meio de substâncias que reagem com a amostra desenvolvendo alguma alteração (cor, absorbância, fluorescência). O método espectrofotométrico pode ser combinado com método WINKLER (modificado) para análises em baixas concentrações de OD.

Com o advento da fibra ótica, surgiram os sensores de oxigênio chamados de “optrodos de oxigênio” ou sensores de fibra ótica de oxigênio. O método é denominado espectrografia ou fluorometria, ou ainda espectrofotometria, dependendo se as substâncias utilizadas como indicadores são indicadores de fluorescência ou de absorção, respectivamente (TRIQUES, 1996). Nesse método o oxigênio interage com os reagentes, imobilizados sobre a fibra ótica, alterando alguma característica do sinal ótico (fluorescência, absorbância, mudança de fase).

A técnica de medição do OD utilizando a luminescência foi incorporada recentemente como o método C da norma D888-05: Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water em janeiro de 2006, segundo a Sociedade Americana para Testes e Materiais (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2007). Estima-se que esse método seja incorporado na edição do “Standard Methods for examination of Water and Waste Water”, uma publicação com métodos padronizados para medição de parâmetros adotados por várias agências. Através de uma consulta online, a seção 4500-O *Oxygen (Dissolved)*, ed. 21, 2005, ainda não apresenta o método luminescente para medição do OD (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2007).

Recentemente, a literatura indica um aumento de trabalhos que descrevem o desenvolvimento desse tipo de sensor para oxigênio dissolvido. Os trabalhos reportam o desenvolvimento de sensores OD ópticos através da imobilização de indicadores luminescentes, principalmente de complexos de rutênio, em substratos planares. Após a normatização do método feita pela ASTM, os principais fabricantes de aparelhos analíticos, iniciaram uma intensa campanha para venda de seus novos aparelhos, que adotam a técnica luminescente. Em comum, os fabricantes mencionam características valiosas para a medição do OD, tais como não serem afetados por interferentes, longos intervalos de manutenção e a não necessidade de agitação da amostra diferentemente dos sensores baseados em membrana.

Este trabalho aborda o estudo de sensores OD baseados na luminescência. Os sensores luminescentes foram capazes de resolver algumas das dificuldades encontradas na fabricação dos sensores planares baseados em eletrodos eletroquímicos, possibilitando sua aplicação em condições de monitoramentos que não haviam sido possíveis nos ensaios experimentais com eletrodos recobertos por membrana. Os ensaios serviram também para questionar a acentuada projeção da técnica luminescente, pois a técnica convencional (eletroquímica) existente a mais de 40 anos, apresenta resultados satisfatórios, considerando os materiais, a eletrônica e o processamento requeridos.

Deve-se salientar que todo o trabalho em laboratório foi realizado nas dependências do Departamento de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP (PSI-EPUSP), e a funcionalidade das sondas foi testada em Monte Aprazível - SP, onde foi realizado o trabalho de mestrado do bolsista (FERREIRA, 2002). Para a implementação do referido trabalho, o PSI-EPUSP contou com praticamente toda a infra-estrutura necessária (envolvendo instrumentos de medida, plataformas de monitoramento contínuo, equipamentos para fabricação de microcircuitos em alumina (Al_2O_3) ou LTCC, dispositivos microeletrônicos entre outros).

Apresentar-se-á em capítulos distintos o desenvolvimento das duas técnicas empregadas. No capítulo 2, é mostrada em mais detalhes a técnica de detecção eletroquímica, utilizando a configuração da célula com dois eletrodos. São mencionados itens importantes para construção de um sensor planar baseado nesta técnica, desde a composição dos eletrodos, passando pela concentração do

eletrólito, o tipo de membrana utilizada, finalizando com alguns circuitos elétricos mencionados na bibliografia.

No capítulo 3, é apresentada a técnica de luminescência, através de um resumo de artigos mostrando a evolução da eletrônica e da optoeletrônica que contribuíram para o desenvolvimento desta técnica, suas características e interferentes da medida, além das técnicas de excitação e medição. Os arranjos publicados sobre o tema e exemplos comerciais são apresentados, servindo de base para o desenvolvimento do sensor experimental deste trabalho.

Nos capítulos 4.1 e 5.1 são apresentados as montagens experimentais e resultados com a técnica eletroquímica. Nos capítulos 4.2 e 5.2 a parte experimental e resultados para a técnica luminescente são apresentados, respectivamente. No capítulo 6 estão descritas as conclusões deste trabalho.

2 SENSOR ELETROQUÍMICO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO

O eletrodo amperométrico para a determinação do oxigênio dissolvido, método eletrométrico ou método eletrodo recoberto por membrana é o mais utilizado para medição de oxigênio dissolvido em corpos d'água. Tal método eletroquímico tem o seguinte princípio de funcionamento: o fluxo de oxigênio atravessa uma membrana permeável ao gás, alcançando a superfície de um eletrodo polarizado negativamente em relação ao anodo, ambos os eletrodos imersos em um eletrólito. A corrente gerada pela redução do oxigênio sobre o catodo é proporcional à pressão absoluta do oxigênio fora da membrana. A figura 2.1, ilustra tal sistema de medição apresentando um sensor comercial, figura 2.1(a) e o corte transversal dessa célula, figura 2.1(b) composta de dois eletrodos, e uma membrana. A membrana faz a separação dos eletrodos e o eletrólito da solução de teste, e ao mesmo tempo mantém uma fina camada de eletrólito em contato com o catodo.

(a)

(b)

(1) Membrana, (2) reservatório do eletrólito, (3) espaço interligando reservatório e catodo, (4) catodo, (5) anodo, (6) anel de vedação, (7) corpo do sensor, (8) conexão elétrica para catodo, (9) conexão elétrica para anodo, (10) camada isolante.

Figura 2.1 - Sensor OD recoberto por membrana: (a) sensor comercial, (b) Corte transversal (HITCHMAN, 1978).

A célula para a detecção do oxigênio dissolvido apresentada anteriormente, está baseada na célula de Clark, que tem sido a base de praticamente todos subseqüentes detectores de oxigênio através de eletrodos recobertos por membrana. O desenho esquemático da pioneira patente de Clark

(1959) está ilustrado na figura 2.2. O princípio de funcionamento deve-se a experiências históricas. Em 1800, William Nicholson e Anthony Carlisle descobriram, ao experimentar com a condução elétrica, que poderiam quebrar a água em seus elementos puros, liberando os gases hidrogênio e oxigênio na superfície de eletrodos submersos em água e conectados a pólos positivos e negativos, respectivamente, em uma bateria (BALL, 2001). Dannel, em 1897, mostrou que a reação reversa era possível, no qual o gás oxigênio dissolvido pode ser eletrolizado para o íon hidroxil, o componente iônico da água, mostrando que o fluxo de corrente durante a eletrólise era proporcional à concentração do oxigênio. O método eletroquímico de determinação do OD bastante conhecido e difundido atualmente, foi idealizado por Leland Clark, onde este iniciou através testes selando um cátodo de platina com vidro, e cobrindo primeiramente com celofane e polietileno. Em 1954, Clark concebeu e construiu o primeiro eletrodo recoberto por membrana, que possuía o ânodo e o cátodo atrás de uma membrana não condutiva de polietileno (FATT, 1975).

Figura 2.2: Diagrama esquemático para a célula patenteada de Clark (CLARK, 1959).

Desde a publicação da patente de Clark em 1959, inúmeros dispositivos foram descritos, sendo que, por convenção, a denominação para a técnica eletroquímica para detecção do oxigênio dissolvido baseada em eletrodos recobertos por membrana ficou assim estabelecida: Se for necessária uma fonte externa aplicada à célula, a detecção é denominada voltametria, ou polarográfica (ou

corriqueiramente sensor OD polarográfico). Quando uma corrente surge espontaneamente entre os eletrodos da célula, o sensor é denominado galvânico. A necessidade de uma fonte externa ou a espontaneidade da corrente esta relacionada com a constituição dos materiais empregados na construção dos eletrodos (HITCHMAN, 1978) (LINEK et al., 1988).

Formalmente, o termo polarografia é reservado a um ramo importante da voltametria, baseado no eletrodo gotejante de mercúrio (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). No entanto, na prática, é usado permutavelmente com o termo geral voltametria (HITCHMAN, 1978). Neste trabalho de doutoramento, denominar-se-á sensores de oxigênio polarográficos, pois tal termo se tornou comum na literatura.

Metais nobres são usados como catodo (Pt, Au ou Ag). Para o anodo, quando se utilizam metais como Zn, Cd, Al e Pb, a diferença de potencial surgirá espontaneamente (sonda galvânica). Em sensores onde se faz necessária a polarização externa (sonda polarográfica), os eletrodos de referência Ag/AgCl e Ag/Ag⁺ são os mais usados.

Foram utilizadas pastas compostas por metais nobres para construção dos sensores na forma planar, adequadas para a técnica de serigrafia de eletrodos em substratos como a cerâmica verde (LTCC) ou alumina (Al₂O₃), sendo estas pastas comercializadas por fabricantes tais como Dupont[®] ou Hereaus[®], notadamente pastas constituídas de Ag, Ag/Pd e Au. Considerando que os eletrodos seriam construídos com esses materiais, concentraram-se os estudos em sensores OD do tipo polarográfico, em função dos materiais utilizados.

2.1 Princípio de medida

Quando um potencial elétrico negativo suficientemente alto é aplicado em um metal nobre (catodo) em relação ao eletrodo de referência, o oxigênio é reduzido na superfície do catodo. O polarograma, isto é, o registro da corrente fluindo entre os eletrodos em função do potencial aplicado, é determinado através da taxa de dois processos: a taxa de transporte de oxigênio do meio líquido através da camada de transporte para a superfície do catodo e a taxa total de redução catódica do oxigênio. A trajetória de transporte em um sensor de oxigênio recoberto por

membrana é composta pelas seguintes camadas: eletrólito, membrana, o filme compreendido entre o eletrólito e a membrana e também o filme líquido no lado externo em contato com a membrana (LINEK et al., 1988). Este arranjo de camadas é ilustrado na figura 2.3.

Figura 2.3: Camadas de transporte do oxigênio até o catodo recoberto por membrana (LINEK et al., 1988).

Para todos os metais usados como catodo (Pt, Au ou Ag), a redução do oxigênio tem dois caminhos mais prováveis. No primeiro tem-se 2 etapas tendo o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , como intermediário,

no segundo tem-se um passo simples de 4 elétrons, o qual também representa a reação total no catodo

Ambos mecanismos resultam de seqüências de reações mais complexas. A figura 2.4 ilustra o polarograma para um sensor OD, no lado esquerdo é plotado a corrente catódica no eletrodo (M_{SX}) em função do potencial aplicado em diferentes pressões do oxigênio dissolvido (P_{SX}) na solução. No lado direito, tomando-se

pontos da região (c), onde a corrente é constante, obtém-se uma linha de calibração para o sensor.

Figura 2.4: Polarograma de um sensor de oxigênio dissolvido (LINEK et al., 1988).

Na região (a) da figura 2.4, a redução eletroquímica, em teoria, ocorre somente quando a tensão de redução do oxigênio é alcançada. Na prática, impurezas na solução e no eletrólito causam esta pequena corrente residual. Na região (b), a corrente é determinada por ambos efeitos de transporte e redução eletroquímica do oxigênio. A taxa de redução catódica depende do potencial aplicado e da atividade electrocatalítica da superfície do catodo, sendo esta última pouco reproduzível em função da dependência de fatores tais como o material do cátodo, o método de pré-tratamento da superfície, as propriedades da camada de superfície, os efeitos dos óxidos ou compostos adsorvidos, a composição do eletrólito e seu pH. Um aumento no potencial negativo do catodo acelera a redução eletroquímica do oxigênio para um ponto onde esta taxa pode ser considerada infinitamente alta em relação à taxa transporte do oxigênio, região (c). Nesta região a concentração do oxigênio na superfície do catodo é nula. Todo oxigênio que alcança o catodo é imediatamente reduzido. Outra condição limitante é que a corrente que passa entre os eletrodos é controlada pela difusão do oxigênio. A região (c) é denominada como região de corrente limitada por difusão (RCLD). Se o potencial de polarização alcançar o potencial de hidrólise da água, ocasionará um aumento adicional na corrente. Esse potencial é determinado pelo potencial do

hidrogênio no metal do catodo, região (d). Na RCLD, a corrente limitada pela difusão é uma função linear da concentração ou pressão parcial do oxigênio no meio. Por isso, o principal requisito de uso do sensor de oxigênio, é que as condições sejam ajustadas de forma que o sensor opere na RCLD, sendo desejável que esta região tenha uma janela mais larga possível para aceitar possíveis alterações no ponto de operação do sensor, tais como mudança de potencial aplicado ou alteração na composição do eletrólito. A janela da região limitada por difusão será mais larga quanto maior for o potencial do hidrogênio em relação ao metal do catodo, por exemplo, ela é mais larga para o ouro (Au) do que para a platina (Pt).

Catodos recobertos por membrana diferem substancialmente de eletrodos desprotegidos do ponto de vista de condições de transporte de oxigênio e produtos de reação, existindo portanto uma diferença na forma do polarograma obtido.

Se ocorrer um aumento no fluxo de oxigênio, este pode somente ser reduzido suficientemente rápido se o potencial aplicado é incrementado e assim o potencial inferior da RCLD sobe, estreitando a região. Em condições experimentais esse aumento pode ser provocado pelo aumento da permeabilidade da membrana, redução da espessura ou diminuição na área da superfície do catodo. Um aumento no pH do eletrólito, provoca a redução do oxigênio em potenciais mais negativos. Portanto, a forma do polarograma dependerá da composição e características de cada componente da célula, desde a espessura e material da membrana, temperatura, composição do eletrólito, material, forma, pureza e pré-tratamento da superfície do catodo.

Outra característica importante é a estabilidade de operação na RCLD. Um ponto importante é a escolha do anodo para manutenção do potencial sobre o catodo. A reação no anodo para eletrodos de referência Ag/AgCl é

Assim a operação da sonda envolve a dissolução do anodo, consumo de íons de cloreto da solução e do eletrólito e sua gradual troca por íons OH^{-} . Uma longa estabilidade é alcançada através do uso de anodo com área suficientemente grande. A troca do eletrólito se faz necessária em períodos determinados de operação. O tipo de eletrólito é escolhido de forma que o produto anódico tenha

baixa solubilidade, prevenindo o depósito da solução sobre o catodo (LINEK et al., 1988).

2.2 Estimação da corrente catódica

Para um sistema eletroquímico em repouso, na presença de um eletrólito em concentrações relativamente baixas de reagentes e produtos, o mecanismo preponderante para o transporte de espécies é a difusão. A difusão é o transporte de espécies devido à ação de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998). Em um sensor OD polarizado em um potencial constante dentro da região de corrente limitada por difusão (RCLD), a relação das correntes pode ser feita em termos das equações fundamentais da difusão.

As determinações das equações de difusão no sensor OD, foram primeiramente mencionadas por MANCY; OKUN; REILLEY (1962). A permeabilidade de uma membrana polimérica homogênea para gases e vapores é usualmente descrita por:

$$q = p_m \frac{C_1 - C_2}{b} \quad (2.5)$$

onde C_1 e C_2 são concentrações do gás em mols/cm³ em lados opostos na superfície da membrana, q é o fluxo em mols/segundo.cm², p_m é o coeficiente de permeabilidade da membrana em cm²/segundo e b é a espessura da membrana em cm.

Para baixas concentrações, existe uma relação linear entre a concentração externa (C) e a correspondente concentração de equilíbrio na superfície da membrana (C_m),

$$C_m = k.C \quad (2.6)$$

onde k é o coeficiente de distribuição.

A difusão das moléculas de um gás para o interior de uma membrana em condições de estado estacionário pode ser expressa como:

$$q = -D_m \frac{C_{m1} - C_{m2}}{b} \quad (2.7)$$

onde D_m é o coeficiente de difusão no qual as concentrações C_{m1} e C_{m2} são mantidas constantes na superfície da membrana.

A relação entre o coeficiente de permeabilidade e o coeficiente de difusão fornece a solubilidade (S) do gás na membrana (SHORT; SHELL, 1984):

$$p_m = SD_m \quad (2.8).$$

A solução para a corrente no sensor OD em função do tempo e a aproximação para seu valor estacionário é complexa. A seguir, algumas equações resultantes dessa teoria são definidas, desde que certas condições limites sejam atendidas. A figura 2.5 (a) apresenta as condições iniciais do perfil de concentração do oxigênio nas camadas de transporte em um sensor recoberto por membrana.

Figura 2.5: Perfil para as concentrações do oxigênio em um sensor OD recoberto por membrana. (a) condições iniciais da concentração antes da polarização, (b) perfil de concentração durante a polarização até o estado estacionário t_∞ (HITCHMAN, 1978).

A figura 2.5 (b) apresenta o comportamento do perfil de concentração do oxigênio entre as camadas do sensor OD recoberto por membrana desde sua polarização no instante t_0 até o estado estacionário em t_∞ . A concentração do oxigênio em função da distância desde a superfície do eletrodo nas camadas eletrólito, membrana e solução respectivamente são C_e , C_m e C_s . Os coeficientes de difusão para o oxigênio nas respectivas camadas D_e , D_m e D_s são considerados constantes em função do tempo e da distância. Por conveniência, são adotadas que as concentrações de oxigênio C_e e C_s são iguais no tempo t_0 , e que a amostra está sob agitação e a concentração de OD na solução (C_s) seja constante. Após polarizar o circuito com um potencial suficiente para a redução do oxigênio, a

corrente controlada por difusão modifica os perfis de concentração até atingir o estado estacionário em t_{∞} .

Após o instante inicial da aplicação do potencial, as espécies reduzidas modificam os perfis de concentração do oxigênio nas camadas. Com o transcorrer do tempo, a diminuição da concentração propaga-se ao longo da distância (nas vizinhanças do eletrodo) até que a situação assintoticamente tenda a atingir um estado estacionário.

Considerando que a espécie eletroativa reage instantaneamente ao atingir a superfície do eletrodo, a densidade de corrente limitada pelo fluxo de espécies que atinge a superfície do catodo será dada, de acordo com a lei de Faraday pela expressão:

$$i = -nF(J)_{x=a} \quad (2.8)$$

onde $n=4$ representa o número de elétrons adicionados por molécula de oxigênio que alcança o catodo, F é a constante de Faraday e J representa o fluxo de espécies eletroativas que atinge a superfície do eletrodo por unidade de área e por unidade de tempo (HITCHMAN, 1978).

Figura 2.6: Componentes do processo de difusão à superfície eletródica (Ticianelli, 1998).

Para o sistema representado na figura 2.6, o fluxo por difusão ocorre perpendicularmente à superfície, exceto nas bordas do eletrodo. Negligenciando o efeito das bordas (válido para um eletrodo com área maior que aproximadamente $0,2 \text{ cm}^2$), o fluxo pode ser calculado através da primeira lei de Fick que apresenta a forma:

$$J = -D_e \left(\frac{\partial C_e}{\partial x} \right) \quad (2.9),$$

onde $\left(\frac{\partial C_e}{\partial x} \right)$ é o gradiente de concentração que ocorre ao longo da distância x e D_e é o coeficiente de difusão do oxigênio no eletrólito. Combinando as equações (2.8) e (2.9), obtém-se a primeira equação fundamental da cinética de difusão,

$$I = 4FD_e \left(\frac{\partial C_e}{\partial x} \right)_{x=-a} \quad (2.10).$$

Os perfis de concentração apresentados na figura 2.6 podem ser representados por um modelo simplificado de uma camada, figura 2.7. O modelo de uma camada é uma simplificação excedente das circunstâncias reais, mas é muito útil para as condições do estado estacionário onde o efeito das camadas é desprezado (JONES; HEINDEL, 2007).

Figura 2.7: Modelo simplificado de uma camada para o perfil das concentrações do oxigênio em um sensor OD recoberto por membrana (JONES; HEINDEL, 2007).

Em equilíbrio, o gradiente de concentração da equação (2.9) através do sensor é constante no tempo. Na célula de Clark, assume-se que espessura (a) do eletrólito é insignificante comparada a espessura da membrana (b). Este fato, somado a difusividade substancialmente menor para membrana, significa que aproximadamente 99% do oxigênio que alcança a superfície do eletrodo, atravessa a membrana, ou seja, o processo faradaico é limitado somente pela difusão do oxigênio através da membrana. O gradiente de concentração em função da distância, pode ser aproximado por:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{[O_2]}{b} \quad (2.11),$$

onde $[O_2]$ é o nível de oxigênio na solução. A corrente no estado estacionário pode então ser dada pela seguinte simplificação:

$$i_{\text{estacionário}} = \frac{4FASD_m [O_2]}{b} \quad (2.12).$$

Para resolver o problema nos tempos transientes em que a concentração depende do tempo e da distância do eletrodo, a segunda lei de Fick (2.13) é usada para a análise no estado não estacionário,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.13).$$

Os autores Fatt (1975), Hitchman (1978) e Linek et al. (1988) mencionam a utilização das equações fundamentais da cinética de difusão, primeira e segunda leis de Fick, para estabelecer equações que descrevam a corrente em função do tempo após a polarização. Estabeleceram condições de contorno para descrever o comportamento dos perfis de concentração de oxigênio nas camadas de transporte. Adotaram simplificações semelhantes para estabelecer a equação para a corrente estacionária, onde o transporte na membrana seja o mais importante. Para a determinação da equação de corrente no sensor em função do tempo (estado transiente), as considerações dos autores apresentam-se distintas porém concordando com as citações de MANCY; OKUN; REILLEY (1962). Considerando a condição inicial $C(x,0)=0$ e as condições limites $C(0,t)=C_s$ e $C(-a,t)=0$, a equação (2.13) pode ser resolvida com a transformada Laplace, resultando na expressão (2.14) para a corrente transiente $i(t)$ (MCLAUGHLIN et al., 2002)(FENG; PAYNE, 2007) (FRAHER.; CLARKE, 1998):

$$i(t) = i_{\text{estacionário}} \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} e^{-j^2 \pi^2 / b^2 D_m t} \right) \quad (2.14).$$

A figura 2.8, apresenta a variação para a corrente no catodo em função do tempo, apontando a condição estabelecida para o transporte de oxigênio após a polarização.

Figura 2.8: Variação de corrente com o tempo para o sensor recoberto por membrana (HITCHMAN, 1978).

O tempo de resposta para 90% de uma nova leitura utilizando o modelo de uma camada para o perfil de concentração é dado pela equação (GNAIGER; FORSTNER, 1983),

$$\tau_{90} \cong c \frac{z_m^2}{D_m} \quad (2.15),$$

onde c é uma constante, z_m é a espessura da membrana e D_m é o coeficiente de difusão do oxigênio na membrana.

Uma vez que o oxigênio próximo à membrana é consumido pelo eletrodo, é necessário que se agite a amostra continuamente durante a medição para garantir a precisão dos resultados (CATUNDA; DEEP; FREIRE, 1998).

A miniaturização pode oferecer vantagens da construção de sensores especiais, tais como a redução da área dos eletrodos. A difusão nos microeletrodos difere dos convencionais sensores com macroeletrodos. Em microeletrodos uma camada esférica de difusão é formada, figura 2.9, resultando num acréscimo de densidade de corrente e melhor relação sinal/ruído. Em comparação com os macroeletrodos, a característica de difusão imposta dos microeletrodos permite medidas com ou sem agitação do fluido próximo a membrana. O problema da baixa corrente gerada em um único microeletrodo pode ser superado pelo desenvolvimento de um arranjo de microeletrodos conectados em paralelo. O transporte de massa destes microeletrodos dependerá do formato hemisférico dos campos de difusão no espaçamento dos microeletrodos (WITTKAMPF et al., 1997).

Figura 2.9: Condição de difusão em uma miniaturização do eletrodo.

Técnicas microlitográficas e processos de deposição de filmes finos/espessos podem produzir superfícies metálicas/isolantes extremamente uniformes e reproduzíveis com dimensões geométricas reduzidas (dezenas de micrômetros). No entanto, os resultados apresentados em literatura ainda não são conclusivos quanto ao desempenho (sensibilidade, estabilidade, etc) dessas sondas

miniaturizadas em função das variáveis de processo, como composição e espessura dos filmes, variação de geometria e tamanho dos eletrodos, tipo de eletrônica de estímulo/leitura, etc.

2.3 Considerações para o desenvolvimento

Os critérios para a composição básica de um sensor de OD recoberto por membrana serão apresentados baseando-se na célula de Clark: catodo, anodo, eletrólito, membrana, tipo e arranjo do sensor e a instrumentação requerida.

2.3.1 Catodo

A escolha do material do catodo é determinada pela necessidade que a redução catódica do oxigênio ocorra de maneira suficientemente rápida, e que o catodo seja inerte a todos os componentes que compõem o eletrólito. Pode-se enumerar as condições a serem satisfeitas: (a) A atividade catalítica para a redução catódica do oxigênio e do peróxido deve ser suficientemente alta; (b) O catodo deve ter condutividade elétrica suficiente; (c) O catodo deve ser inerte; (d) O catodo deve exibir uma sobretensão suficiente sobre a decomposição da água, isto é, simultaneamente ser um bom catalisador para redução do oxigênio e pobre para liberação do hidrogênio; (e) O material do catodo deve ser compatível com os processos de fabricação (LINEK et al., 1988).

O diâmetro do catodo representa um importante critério levado em conta na construção do sensor especificado para uma aplicação. Este afeta diretamente a resposta de saída do sensor e a magnitude do efeito de agitação da amostra (GNAIGER; FORSTNER, 1983).

2.3.2 Anodo

O eletrodo $Ag/AgCl$ é um dos eletrodos preferidos, pois não existe nenhum perigo da reação anódica produzir irregularidades ou descascamento, causa da pobre aderência ao metal prata, em contraste para o anodo Ag/Ag_2O , o qual o sensor pode internamente sofrer um curto-circuito. Na depleção dos íons Cl^-

do eletrólito pela reação do anodo $Ag/AgCl$, o anodo é convertido internamente em uma meia célula Ag/Ag_2O e o potencial do anodo é deslocado por aproximadamente 130 mV. A região do limite de difusão é deslocada podendo causar uma operação incorreta do sensor, fora da RCLD. Esta conversão também pode causar um acréscimo da corrente residual e a prata pode ser depositada na superfície do catodo. Anodos de chumbo, zinco, cádmio ou alumínio têm também sido usados em conjunção com catodos de prata, ouro ou platina (LINEK et al., 1988).

Recomenda-se que a relação entre as áreas do anodo e catodo seja pelo menos 50:1 (FATT, 1975).

2.3.3 Eletrólito

É essencial para a operação do sensor que a composição do eletrólito permita que ambas as reações anódica e catódica ocorram, facilitadas pelo transporte de íons entre o catodo e anodo e que o eletrólito não favoreça nenhuma reação indesejável ou efeito secundário.

É desejável que não ocorra nenhuma variação no eletrólito, não somente as alterações dependentes das reações eletroquímicas, mas também alterações de natureza geométrica, tais como volume e o caminho de ligação entre os eletrodos.

Impurezas podem provocar alterações na janela de polarização do sensor, podendo afetar a superfície do catodo com um incremento na corrente ou provocar uma desativação do catodo através do depósito de material sólido.

Mais freqüentemente, os requisitos para uma boa condutividade elétrica conduzem à escolha de soluções aquosas de substâncias inorgânicas simples e efeitos indesejáveis secundários são suprimidos com o acréscimo de aditivos. As impurezas podem perturbar o regime operacional do sensor, assim é desejável que os eletrólitos sejam purificados antecipadamente. Eletrólitos neutros ou alcalinos têm predominado sobre eletrólitos ácidos (GNAIGER; FORSTNER, 1983).

2.3.4 Membrana

A membrana protege o sistema de eletrodos da contaminação pelos componentes da amostra, permite condições de reprodutibilidade no transporte do oxigênio até o catodo, e minimiza qualquer alteração indesejável na composição do eletrólito. Uma membrana ideal deve ser seletivamente permeável ao oxigênio, mas na prática ela é permeável também a outros gases tais como H_2S , SO_2 , CO_2 , Cl_2 e algumas vezes absorve impurezas usualmente presentes em soluções (LINEK et al., 1988).

As características de material e espessura da membrana são escolhidas de forma a ajustar sua resistência difusional para o ponto onde a resistência do filme líquido é insignificante, sem prejudicar o tempo de resposta. Deste ponto de vista é vantajosa a escolha de uma membrana com baixa permeabilidade (determinando a resistência da membrana) e alta difusão do oxigênio, controlando o tempo de resposta. Para medidas com rápidas alterações na concentração do oxigênio, usualmente o critério de seleção considera que a resposta do filme líquido e a camada eletrólito sejam as menores possíveis. Frequentemente é impossível obter um filme líquido com efeito insignificante, desta forma o sinal da sonda então dependerá da taxa de fluxo ao longo da membrana (LINEK et al., 1988).

Outras propriedades importantes da membrana para a operação adequada do sensor são: resistência mecânica, ser quimicamente inerte, homogeneidade e possuir propriedades físicas que não variem com o tempo. Certos materiais na forma de membranas hidratam-se em meio aquoso alterando suas propriedades. Por exemplo, a permeabilidade das membranas de PVC (policloreto de vinila) e PVF (polifluoreto de vinila) depende da umidade relativa do gás a que são expostos e é consideravelmente alta na presença de água. Em contraste, a permeabilidade do oxigênio por polímeros não-hidratados, tais como PTFE, FEP, PP, e PE não é afetada pela água. A permeabilidade pode também depender da tensão mecânica sobre a membrana e da temperatura do meio. A espessura das membranas utilizadas em sensores comerciais varia entre 12,5 μm à 100 μm .

2.3.5 Tipo e arranjo dos sensores

As características determinadas dos sensores primordialmente pelo material e espessura das camadas de transporte também dependem das relações geométricas entre o catodo e anodo (formato, área das superfícies e posição dos eletrodos), do eletrólito (volume, posição, formato do reservatório do eletrólito e a conexão para o compartimento catodo e a amostra) e da membrana (fixação, áreas de contatos com o eletrólito e a amostra).

A área superfície do catodo determina a magnitude do sinal de corrente do sensor e pode variar desde poucos μm^2 até alguns cm^2 . A forma do catodo pode ser planar (como discos, em formato S, anel), helicoidal ou cilíndrica (cilindro vazado, fio em espiral, cônico ou hemisférico). Um formato adequado para o eletrodo pode contribuir para a difusão lateral, reduzindo a dependência do fluxo da amostra e aumentando a sensibilidade do sensor. Isto pode ser assegurado para sensores através de um arranjo de microeletrodos, utilizando-se das propriedades de resposta rápida e menor dependência do fluxo da amostra combinadas com a soma de sinais do arranjo.

O volume do eletrólito entre o catodo e o anodo depende do tipo de sensor. Ele pode ser extremamente pequeno no sensor com anodo situado imediatamente vizinho ao catodo, isto é, em uma distância de poucos décimos de milímetros.

Mesmo se uma solução aquosa de hidróxido de potássio é usada como o eletrólito para evitar alterações devido a reações anódicas ou catódicas, algumas mudanças na composição do eletrólito ocorrem, devido às reações com as espécies que atravessam pela membrana ou pela perda de água através da mesma. O eletrólito pode ser repostado mais freqüentemente para sensores com baixos volumes, casos em que os sensores devem ser recalibrados. Este fato é sem importância em experiências de curto prazo, mas pode impedir a aplicação de tais sondas em medidas prolongadas. Este inconveniente não existe em sondas com os reservatórios maiores do eletrólito. O reservatório estende a vida do eletrólito por uma ordem de magnitude, mas pode apresentar complicações: o oxigênio do ar e da amostra é absorvido nele e pode ser transportado ao catodo do sensor através da difusão lateral. Difusões indesejáveis do oxigênio e possivelmente de íons de prata do reservatório para o catodo podem ser suprimidas deixando o mesmo mais

distante possível e mantendo somente uma fina camada de conexão. Isto também é útil se o eletrólito no reservatório não está em contato com o meio circunvizinho através da membrana, mas está separado por um corpo sensor feito em um material impermeável (vidro, metal). A maior parte dos sensores não atende estes requisitos. O desenho do sensor é baseado nos requisitos que dependam da natureza da aplicação. Por exemplo, resistências dos sensores a alterações de pressão são atenuadas pela separação do reservatório de seu ambiente por uma divisória flexível que iguala as pressões internas e exteriores ou cobrindo a membrana com um engranzamento rígido do metal. Flutuações de pressão podem causar vibrações em membranas fixadas inadequadamente levando a flutuação do sinal do sensor. A parte frontal do mesmo, deve ser ligeiramente convexa, e a membrana não pode ser afastada do cátodo por ação do peso do eletrólito ou por uma leve baixa de pressão próxima ao sensor (LINEK et al., 1988).

2.3.6 Instrumentação Eletrônica

Compondo o sistema de medição do oxigênio, a instrumentação eletrônica foi outro item desenvolvido ao longo deste trabalho.

Os sensores de oxigênio recobertos por membrana apresentam uma corrente proporcional à pressão parcial do oxigênio na amostra. Esta corrente é pequena e é primeiramente convertida em tensão, amplificada diretamente, e em geral enviada à entrada de um conversor analógico digital. Estes sensores têm resposta fortemente dependente da temperatura, onde o sinal do sensor tem acréscimo de 1 a 6 % para uma ascensão de 1 °C. Conseqüentemente, as medidas devem ser feitas sob circunstâncias termostáticas ou existir algum método de compensação do efeito de temperatura. Se a leitura em unidades de concentração é desejada, uma correção para a variação da solubilidade como função da temperatura pode ser feita. Um bloco para o circuito com compensação de temperatura é mostrado na figura 2.10.

Figura 2.10: diagrama em bloco para circuito de compensação

A saída do sensor OD e a temperatura podem ser medidas como variáveis separadas, e a correção para compensação da temperatura podem ser feitas numericamente por software ou por um circuito analógico. A tensão de polarização entre $-0,7$ V e $-0,8$ V é aplicada entre o anodo e catodo de acordo com a RCLD.

3 SENSOR DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO ATRAVÉS DA LUMINESCÊNCIA

A detecção do oxigênio através da luminescência tem sido estudada desde a publicação de Kautsky² (1939) apud Varney (2000) que descreveu o princípio do efeito supressor da luminescência pelo oxigênio. Entretanto, somente a partir de Bergman³ (1968) apud Leiner (1991) obteve-se o primeiro sensor de oxigênio fluorosensor.

Os avanços da eletrônica, dos dispositivos ópticos e das técnicas de processamento de sinal, contribuíram com o desenvolvimento dos sensores de oxigênio baseados na luminescência.

Os eletrodos de Clark têm bom desempenho na maioria das situações, mas também tem algumas limitações incluindo o consumo de oxigênio, tempo relativamente longo de resposta e a tendência do eletrodo ser atacado por contaminantes tais como proteínas, sulfeto de hidrogênio e compostos orgânicos. Conseqüentemente, um grande esforço tem sido aplicado no desenvolvimento dos sensores ópticos para as medidas de oxigênio, ou “optrodos” análogo aos eletrodos. As vantagens destes sensores são basicamente: nenhum consumo de oxigênio no processo, não requer nenhum eletrodo de referência, insensível a taxas de fluxo ou velocidade da amostra, imune ao campo elétrico exterior (CHOI; XIAO, 2000), precisão similar ao método de titulação Winkler e baixa sensibilidade à presença de H₂S (TENGBERG, 2004). Para algumas aplicações, os sensores de oxigênio baseados na luminescência tem sido propostos não apenas como alternativa, mas são altamente recomendados na miniaturização da ponta sensora (OKURA, 2003) (LEE; ICHIRO, 1997). O sensor óptico também é uma alternativa viável no monitoramento de gases no processo de respiração em aplicações médicas (KOLLE et al., 1997).

Os sensores ópticos são considerados mais atrativos que os sensores amperométricos convencionais devido a sua alta seletividade, a qual não é paralela a maioria dos sensores químicos (MCEVOY; MCDONAGH; MACCRAITH, 1997).

² KAUTSKY, H. Quenching of luminescence by oxygen. Trans. Faraday Soc., v.35, 1939.

³ BERGMAN, I. Rapid-response atmospheric oxygen monitor based on fluorescence quenching. Nature, v. 218, p.396, 1968.

São imunes a interferentes químicos tais como Cl_2 , SO_2 e H_2O_2 em baixas concentrações (TENGBERG, 2004). Uma limitação, porém desses sensores é a forte influência da temperatura no processo de redução da luminescência.

Os sensores de oxigênio ópticos são constituídos basicamente por um indicador luminescente e por um sistema óptico. O indicador luminescente sensível ao oxigênio pode estar impregnado em uma membrana ou um sol-gel. O sistema óptico inclui a fonte de excitação (LEDs ou laser), filtros ópticos para seleção do comprimento desejado, guias de onda (fibra ótica), fotodetectores como fotodiodo ou tubo fotomultiplicador, além do sistema de controle e processamento do sinal (XIAO; MO; CHOI, 2003).

A mensuração do OD é baseada na habilidade de determinadas substâncias sofrerem como a ação do oxigênio como supressor dinâmico da fluorescência. Por exemplo, se um complexo de rutênio for iluminado com um diodo emissor de luz azul, ele será excitado e emitirá ao fundo uma luz luminescente vermelha com intensidade (ou tempo de vida) dependente diretamente da concentração de oxigênio presente, conforme ilustrado na figura 3.1 (TENGBERG, 2004).

Figura 3.1 : Princípio de funcionamento do sensor de oxigênio óptico onde (espectro de excitação) $\lambda_1 < \lambda_2$ (espectro de emissão), (intensidade da luminescência com ausência O_2) $I_0 > I$ (intensidade da luminescência com presença O_2), (tempo de vida com ausência O_2) $\tau_0 > \tau$ (tempo de vida com presença O_2) (TENGBERG, 2004).

Algumas moléculas podem absorver luz de um estado fundamental (S_0), de modo que um elétron desloque para um estado de energia mais elevado (S_1). A molécula pode retornar ao estado fundamental por uma transição menor, chamada conversão interna, ou emitindo um fóton (fluorescência). A molécula também pode retornar ao estado fundamental através de uma transição menor para estado tripleto (T_1) seguida pela emissão de um fóton. Este último processo é chamado fosforescência. As moléculas no estado tripleto têm tempo de vida longo e são suscetíveis às interações com outras moléculas. Tais interações são conhecidas como supressoras. Um supressor é uma substância que acelere o tempo de deterioração de um estado excitado a um estado mais baixo. Quando uma substância fosforescente é excitada com uma luz em um comprimento apropriado, ela emite uma luz em um comprimento maior. A intensidade e o tempo de vida da luz emitida através do processo de fosforescência dependem da concentração do supressor (CAMPO et al., 2002).

Figura 3.2: Diagrama de Jablonski (Oliveira; Gutz; Carvalho, 2007).

O efeito supressor da fluorescência ou fosforescência pode ser resultado de uma oxidação da espécie fluorescente induzida fotoquimicamente. A supressão comumente acontece como consequência das propriedades paramagnéticas do oxigênio molecular, que promovem processos de desativação de energia e conversão de moléculas excitadas ao estado tripleto (STEIN, 2004). O oxigênio presente no estado tripleto pode ser convertido em um estado singlete, muito reativo, por transferência de energia de um sensibilizador (FIGUEIREDO et al., 1999⁴ apud STEIN, 2004).

Baseados no uso de moléculas luminescentes sensíveis ao oxigênio, os métodos ópticos podem ser divididos em duas classes principais (XIAO; MO; CHOI, 2003). O primeiro tipo são os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH) e porfirinas, tais como ácidos pirenobutírico e tetrafenilporfirina. A segunda classe são os complexos metalorgânicos incluindo rutênio(II) e osmio(II) diamino, e complexos de platina-porfirina (BASU, 2007), Ir(II) (DEMAS; HARRIS; MCBRIDE, 1977) .

Os complexos de Rutênio II são os mais empregados devido a sua acentuada absorção na faixa visível do espectro, seu alto rendimento quântico, maior tempo do estado de excitação e a boa distinção entre os comprimentos de

⁴ FIGUEIREDO, T. L. C. et al. Determination of fluorescence yields, singlet lifetimes and singlet oxygen yields of water insoluble porphyrins and metaloporphyrins in organic solvents and in aqueous media. *Photochemistry and Photobiology*, n. 69, v. 5, p. 517-528, 1999.

onda de excitação e emissão (CHOI; XIAO, 2000). Sensores ópticos para detecção do oxigênio dissolvido têm empregado principalmente os complexos Ru(dpp) (TANG et al., 2003) ou Ru(bpy) (JORGE et al., 2004) (AHMAD; MOHAMMAD; ABDULLAH, 2001).

As principais dificuldades associadas com a construção dos sensores ópticos são a imobilizações de espécies que respondam ao O₂ e o custo relativamente elevado do sistema de excitação e de detecção. Recentemente, muitos autores descrevem sensores ópticos de O₂ que utilizam diodos emissores de luz (LEDs) e filme sol-gel depositados na superfície de uma fibra ótica (CRAITH et al., 1994). O estudo dos sensores de oxigênio ópticos pode ser considerado interdisciplinar, pois envolve áreas variadas como química inorgânica, síntese orgânica, polímeros químicos, modelagem, óptica e eletrônica. A seguir, descrevemos alguns tópicos a serem considerados em uma medição óptica do oxigênio e alguns indicadores luminescentes e sua respectiva imobilização citada na bibliografia. Alguns exemplos de arranjo de emissão e detecção utilizadas nos sensores ópticos, incluindo circuitos eletrônicos, emissores, detectores e as técnicas de detecção serão apresentados.

3.1 Indicadores e Imobilização

Os materiais luminescentes podem ser muito estáveis e com uma vida útil de alguns anos. Esses materiais podem ser empregados com a conjunção de alguns oxidantes para obtenção de biosensores ópticos (XIAO; MO; CHOI, 2003), tais como glicose (CHOI; PANG; WU; XIAO, 2001) e aspartame (XIAO; CHOI, 2002).

Novos materiais luminescentes baseados na imobilização do complexo de rutênio em partículas sílica gel têm sido desenvolvidos. Entre os vários ligantes complexados com rutênio já foram avaliados como indicadores luminescentes: 4-7-difenil-1,10-fenatrolina, complexos diimina, 2,2'-bipiridina, 1,1-fenantrolina, 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina e 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina. Trabalhos descritos na literatura empregam complexos de rutênio em distintos suportes, tais como: filme sol-gel de sílica porosa, polímero acrílico, borracha de silicone ou poliestireno (STEIN, 2004).

Outro número significativo de aplicações publicadas ilustra claramente o interesse crescente no processo sol-gel para desenvolver sensores óticos (JERÓNIMO; ARAÚJO; MONTENEGRO, 2006). As vantagens do uso do processo sol-gel na imobilização de espécies incluem: (1) condições de processamento ambiente; (2) porosidade ajustável do filme; (3) boa estabilidade térmica; (4) transparência óptica e (5) procedimentos simples para armadilhar os dopantes (WATKINS et al., 1998).

O desempenho dos sensores baseados em sol-gel é realçado significativamente com o uso de precursores organicamente modificados, tais como metiltrietoxissilano (MTEOS) e etiltrietóxisilano (ETEOS). Esses filmes do grupo ORMOSIL (*Organically Modified Silicates*) têm pouca afinidade com água e formam uma superfície hidrofóbica (MCDONAGH; MACCRAITH; MCEVOY, 1998)(CHU; LO, 2007).

Outro material de suporte para a imobilização do indicador óptico constantemente mencionado tem sido a borracha de silicone. O material apresenta alta permeabilidade e é inerte em algumas reações químicas, porém apresenta baixa solubilidade para a imobilização do indicador (CHAN et al., 1999) (KLIMANT; WOLFBEIS, 1995). CAMPO et al. (2002) utilizaram um complexo de Al-ferro imobilizado em uma matriz polimérica, tendo absorção com pico em 390nm, e pico de emissão em 590nm. MA et al. (1998) utilizaram um complexo de platina II, imobilizado em um sol-gel a base de tetraetoxissilano (TEOS). Obteve um tempo de vida longo para fluorescência, 7,3 μ s comparando com 1,0 μ s do complexo $Ru[bpy]_3^{2+}$. Em outro estudo conclui-se que o tempo de vida em sol-gel ORMOSIL segundo (WOLFBEIS et al., 1998) é de 5,2 μ s e sua sensibilidade é 3 vezes maior do que em poliestireno.

Figura 3.3: Espectro de absorção, emissão e excitação de alguns complexos de rutênio pesquisados (ROTH, 2000).

A construção do sensor de oxigênio baseado na luminescência de complexos de Rutênio II é grandemente facilitada pela abundância de dados na literatura. O comprimento de onda de absorção ao redor de 450 nm é facilmente conseguido através de um diodo emissor de luz (LED azul), atualmente podendo ser encontrado com alto brilho de irradiação. O largo deslocamento no comprimento de onda entre a excitação ($\pm 450\text{nm}$) e a emissão ($\pm 600\text{nm}$), possibilita o uso de filtros ópticos de baixo custo para discriminar a luz residual de emissão da luz de excitação (ROTH, 2000). A figura 3.3 ilustra o espectro de absorção e emissão de alguns complexos de rutênio.

3.2 Arranjos dos sensores ópticos

Duas classes distintas de arranjo dos sensores ópticos são apresentadas na bibliografia e comercialmente. As classes distinguem-se pelo uso da fibra ótica em uma delas.

O conceito de aplicação dos optrodos é ilustrado na figura 3.4. A luz da fonte luminosa é focalizada por um conjunto de filtros ópticos o qual selecionam o comprimento de onda apropriado para o indicador. Um conjunto de fibras óticas guia a luz de excitação para a camada analítica sensível. A emissão da fluorescência é guiada através de uma segunda fibra ótica para o fotodetector. É também possível o uso de uma única fibra, separando-se as luzes de excitação e emissão, por um sofisticado arranjo óptico (LEINER, 2001).

Figura 3.4: Conceito de medida com optrodos (LEINER, 2001).

Alguns problemas no sistema de medida são encontrados com o uso de fibras óticas. A luz de excitação deve ser acionada com a menor largura de pulso possível. Essa luz deve estar compreendida na região UV do espectro, e a pulsação ou sua modulação se faz necessária para determinar o tempo de vida. Outro problema é a baixa intensidade luminosa de emissão do indicador, reduzindo a relação sinal/ruído. Além disso, o acoplamento com a fibra ótica reduz significativamente a eficiência externa e a maioria da luz de emissão não é captada. O custo dos equipamentos para medição deve ser levado em conta de acordo com a aplicação desejada. Testes mostraram que o uso de equipamentos de referência (fotomultiplicador ou lâmpada de Xe) apresentou melhores resultados, sendo que o pior resultado foi a combinação de baixo custo (fotodetector e LEDs), apresentando uma menor relação sinal/ruído (CAMPO et al., 2002).

BACON; DEMAS (1987) realizaram um dos primeiros trabalhos práticos que utilizou um complexo de metal de transição dissolvido em uma membrana polimérica de silicone permeável ao oxigênio que não utiliza fibras óticas. O oxigênio na forma de gás ou presente em um meio aquoso dissolve-se na membrana reduzindo a intensidade da luminescência do metal de transição. Tal construção foi mais tarde patenteada com algumas modificações pelos mesmos autores (BACON; DEMAS, 1991). A figura 3.5 apresenta um arranjo tradicional para o sensor de oxigênio óptico sem a utilização de fibra-óptica.

Figura 3.5: Diagrama do sensor Hatch, 2004 ilustrando a constituição do sensor OD óptico (MITCHELL, 2007).

O sensor consiste de um par de LEDs (azul e vermelho) e um fotodetector de silício. A capa sensora contém um indicador luminescente (platina), o qual é excitado pelo LED azul. O indicador é protegido do ambiente externo com uma camada de isolamento óptico preto (poliestireno carbonato), evitando a interferência de fontes externas de luz quando a capa sensora esta acoplada à sonda. O circuito de medição para este sensor está baseado no tempo de vida da luminescência, determinado através de uma diferença de fase entre a modulação senoidal do LED azul e a luminescência detectada pelo fotodiodo, onde o diagrama de blocos descrito na Patente US 6912050 (INBERG, 2003) encontra-se ilustrado na da figura 3.6.

Figura 3.6: Diagrama original para medição do tempo de vida através da diferença de fase (INBERG, 2003).

Os LEDs azul e vermelho são chaveados alternadamente entre ciclos de medida, permitindo que o LED vermelho forneça uma referência interna para o caminho ótico e sinal eletrônico. Esta referência interna fornece a estabilidade da medida corrigindo para mudanças na temperatura ou por tempo induzido na medida de fase (MITCHELL, 2007). Algumas soluções comerciais empregam o complexo de rutênio $[Ru(ddp)_3](ClO_4)_2$ em diferentes polímeros tais como medidor de oxigênio Microx I da Precision Sensing (ENGERT, 2007), utilizando um LED azul para a excitação e um LED amarelo como referência. A maioria dos fabricantes cita a utilização do LED vermelho como referência.

Uma distribuição ótica otimizada da luz de excitação e referência, evitando a incidência direta sobre fotodetector, melhora a sensibilidade de detecção. A figura 3.7, ilustra o diagrama de um sensor contendo um disco de PMMA, o qual funciona como um guia de luz com reflexão interna total sobre a camada sensível sol-gel. Nota-se que este arranjo assemelha-se ao arranjo da figura 3.5, acrescido de três filtros ópticos, com funções de estreitar a banda de espectro de interesse para emissão e detecção.

Figura 3.7: (a) Esquema de um sensor óptico, (b) Detalhes da parte óptica mostrando o disco PMMA (MCDONAGH et al., 2001)

Como material usado para isolamento óptico, alguns autores citam o uso do silicone RTV118 (MILLS, ANDREW, 1998). Porém o acréscimo de uma camada com a função de isolamento óptico acarreta um aumento na camada de difusão dos gases, e conseqüentemente aumenta o tempo de resposta e atenua a sensibilidade do sensor (LEE; ICHIRO, 1997).

3.3 Técnicas de Detecção

A maioria dos trabalhos publicados sobre sensores de oxigênio ópticos é baseada na supressão da fluorescência, porém esta técnica de transdutância apresenta alguns inconvenientes para sua mensuração. Os principais são a suscetibilidade à fonte de luz externa, movimento do sensor, alterações no caminho óptico, degradação ou lixiviação do indicador. Estes efeitos podem ser minimizados com a operação do sensor no domínio do tempo ao invés da intensidade (MCDONAGH et al., 2001).

A medida do tempo de vida da fluorescência mostra algumas vantagens decisivas sobre a medida através da intensidade, isto é intrinsecamente auto-referenciado, porque o tempo de decaimento não é influenciado pela concentração do indicador, sua deterioração, variação na fonte de excitação ou sensibilidade do fotodetector (LEINER, 1991), variações no caminho óptico ou a espessura do filme. Assim, não é necessário corrigir a luz de emissão em função da luz da excitação, e o sistema é insensível à sujeira em elementos ópticos (CAMPO et al., 2002).

As principais diferenças entre os métodos de medida é que a intensidade de luminescência é uma quantificação extensiva enquanto a medida através do tempo de vida é uma quantificação intensiva. A quantificação extensiva (volume ou energia) depende do tamanho da amostra, enquanto que uma quantificação intensiva (temperatura ou concentração) é independente do tamanho da amostra (ROTH, 2000).

As duas técnicas mais comuns para medida do tempo de vida da fluorescência são o método pulsado e o método de modulação de fase. No método pulsado, o elemento fosforescente é excitado por um breve pulso de luz e o tempo de decaimento é determinado. Na modulação de fase, o elemento é excitado por um feixe de luz preferencialmente modulado senoidalmente, em uma frequência $\omega=2\pi f$, onde f é a frequência. A emissão fluorescente do indicador é forçada a responder a esse sinal de excitação, e desta forma a amplitude do sinal de excitação é modulada na mesma frequência. Devido ao tempo de vida do luminescente no estado de excitação, a emissão fica deslocada em fase por um ângulo θ em relação ao sinal de excitação. O tempo de vida pode ser calculado através da medição do deslocamento de fase ($\tan\theta=\omega\tau$) (BENTSEN et al., 2003) (HOLST et al., 1995). As figuras 3.8 e a tabela 3.1 apresentam alguns exemplos do tempo de vida para as substâncias luminescentes.

Figura 3.8 : Comparação do rendimento quântico e o tempo de vida da luminescência na detecção do oxigênio entre vários compostos (ROTH, 2000).

A tabela 3.1 apresenta o tempo de decaimento para alguns indicadores luminescentes baseados em complexos de metais em uma solução de metanol desaerada. Os tempos medidos foram determinados com um decaimento

exponencial em 2/3 de vida com precisão entre 10 e 20%. Conforme já comentado, os indicadores apresentaram tempos de vida distintos em função das características do meio imobilizado.

Tabela 3.1: Tempo de vida para alguns complexos na ausência do supressor (DEMAS; HARRIS; MCBRIDE, 1977).

Complexo	tempo de vida μs
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	0.765
$[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$	0.313
$[\text{Ru}(\text{Clphen})(\text{phen})_2]^{2+}$	0.947
$[\text{Ru}(\text{Brphen})(\text{phen})_2]^{2+}$	0.989
$\text{Ru}[(\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen}](\text{phen})_2$	3.98
$[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{phen})_2]^{2+}$	2.56
$[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3]^{2+}$	5.34
$[\text{Ru}[(\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen}]_3]^{4-}$	5.52
$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$	0.40
$\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$	1.58
$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$	0.049
$[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$	0.183
$[\text{Os}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{phen})_2]^{2+}$	0.212
$\text{Os}[(\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen}](\text{phen})_2$	0.093
$[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$	2.37
$[\text{Ir}(\text{phen})_3]^{3+}$	2.60

Uma forma interessante de monitoramento do OD, realiza o mapeamento em duas dimensões de uma distribuição de consumo do oxigênio por amostra, utilizando um sensor CCD de câmeras de vídeo e softwares para o processamento de imagens. A membrana, ou sol-gel, onde encontram-se imobilizado o indicador luminescente, é construída sobre um substrato plano e transparente. O arranjo da fonte de excitação e o uso de filtros de cor, garantem que apenas o comprimento de onda da emissão seja detectado pela câmera. Um sistema ótico de lentes complementa a função de focalizar a área de interesse no substrato. Cada pixel do sensor CCD, monitora uma área da amostra. Desta forma, a imagem captada pelo sensor CCD representa de acordo com sua resolução, a resposta em 2D de uma amostra em teste. O processamento da imagem também fornece a informação em função do tempo (HOLST et al., 1998). A montagem apresenta algumas dificuldades. A determinação do oxigênio através da determinação do tempo de vida do indicador requer o uso de câmeras de alta taxa de captura, exigindo um pesado poder de processamento das imagens. A câmera ainda deve possuir alta sensibilidade, pois os filtros ópticos que eliminam parcial ou totalmente a fonte de excitação atenuam a luz de emissão do indicador que alcança o sensor. Uma câmera sensível com baixa taxa de captura pode ser usada para a medida por intensidade da luminescência. O uso de técnicas de processamento da imagem

permite a utilização de uma câmera de baixo custo, caracterizada por apresentar baixa taxa de captura e sensibilidade. A exposição por longo período (5 min.) para apenas um quadro, aliada ao processamento de imagem pode compensar a baixa sensibilidade da câmera (HOLST; GRUNWALD, 2001). Porém atende apenas casos onde não ocorra uma variação substancial da concentração do oxigênio durante a captura do quadro e a amostra deve ser estática e o conjunto óticamente isolado, para que a captura do quadro não seja afetada pela reflexão ou movimento de partículas.

Figura 3.9: Esquema de medição do OD em um sensor planar, através de um câmera CCD de alta taxa de captura, mostrando o processamento de imagem e o controle de disparo e fonte de excitação (HOLST; GRUNWALD, 2001).

3.4 Calibração e Linearização

Os sensores de oxigênio ópticos são caracterizados geralmente por um dos diversos modelos de aproximação baseados na cinética Stern-Volmer⁵. O mais simples é o modelo linear baseado na relação das intensidades de emissão na ausência e na presença do oxigênio.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv} [O_2] \quad (3.1),$$

⁵ STERN, OTTO; VOLMER, MAX. *Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz*. Physikalische Zeitschrift, v. 20, p.183-188, 1919.

onde K_{SV} é a constante Stern-Volmer, I e I_0 respectivamente a intensidade de emissão na presença de concentração de oxigênio atual $[O_2]$ e a intensidade de emissão na ausência de oxigênio. Altos valores para K_{SV} caracterizam baixo limite de detecção e alta sensibilidade para o sistema de detecção. A representação linear I_0/I versus $[O_2]$ é denominada gráfico Stern-Volmer (ROTH, 2000). Outras equações Stern-Volmer são também descritas:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV}[O_2] \quad (3.2),$$

$$K_{SV} = k\tau_0 \quad (3.3),$$

sendo k a constante de velocidade bimolecular de todo processo de supressão, enquanto τ e τ_0 representam os tempos de vida do estado excitado na presença e ausência do oxigênio respectivamente (MCDONAGH; MACCRAITH; MCEVOY, 1998) (CAMPO et al., 2002).

Na prática, dificuldades são encontradas na configuração experimental em estabelecer o relacionamento linear ideal entre I_0/I e a concentração de oxigênio. A incorporação do sensibilizante em uma matriz polimérica resulta em um gráfico não linear para a relação, sendo desfavorável em calibrações rotineiras. Vários modelos matemáticos são propostos para aproximar tais respostas. A seguir alguns modelos citados na literatura para aproximação da resposta do sensor óptico são apresentados.

O modelo mais citado foi proposto por Carraway et al. (1991). Este modelo é baseado no conceito de micro-ambientes heterogêneos,

$$\frac{I}{I_0} = \frac{f_1}{1 + K_{SV1}[O_2]} + \frac{f_2}{1 + K_{SV2}[O_2]} \quad (3.4)$$

K_{SV1} e K_{SV2} são constantes Stern-Volmer para o modelo de dois micro-ambientes e f_1 e f_2 são suas frações de contribuição. Embora sistemas de membranas sejam na realidade múltiplos ambientes, o modelo duplo é suficiente para a maioria das aplicações de calibração (CHUANG; ARNOLD, 1998).

Outro modelo considera que um nível constante de luz de fundo pode passar pelo sistema de filtros. A modificação para a equação Stern-Volmer (3.1) considera a subtração da luz de fundo nas medidas de intensidade,

$$\frac{I_o - I_f}{I'_x - I_f} = 1 + K_{SV} [O_2]_x \quad (3.5).$$

Valores de K , I_0 e I_f podem ser calculados através de três valores de intensidades (I'_1 , I'_2 , I'_3) obtidas em três diferentes concentrações ($[O_2]_1$, $[O_2]_2$, $[O_2]_3$),

$$K_{SV} = \frac{\{I'_1([O_2]_3 - [O_2]_2) + I'_2([O_2]_1 - [O_2]_3) + I'_3([O_2]_2 - [O_2]_1)\}}{\{I'_1[O_2]_1([O_2]_2 - [O_2]_3) + I'_2[O_2]_2([O_2]_3 - [O_2]_1) + I'_3[O_2]_3([O_2]_1 - [O_2]_2)\}} \quad (3.6),$$

$$I_f = \frac{(I'_1 - I'_2) + K_{SV}(I'_2[O_2]_2 - I'_1[O_2]_1)}{K_{SV}([O_2]_2 - [O_2]_1)} \quad (3.7),$$

$$I_0 = I'_1 + K_{SV}(I'_1[O_2]_1 - I_f[O_2]_1) \quad (3.8)$$

(LEINER, 1991).

A aproximação também pode ser feita através de outra modificação da equação de Stern-Volmer. A equação para o modelo com dois componentes é

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{a}{1 + K_{SV}[O_2]} + (1 - a) \quad (3.9)$$

, onde a representa a fração não suprimida do indicador luminescente. Ambos K_{SV} e a são afetados pela escolha do polímero imobilizado. A curva de calibração para um determinado polímero pode ser obtida em uma calibração de dois pontos (KÖNIG et al., 2005).

Uma modificação da equação Stern-Volmer (3.1) exclui a necessidade de fornecimento da intensidade para o nível zero de oxigênio (I_0) para a equação de aproximação:

$$\frac{1}{I} = \left(\frac{1}{I_0} \right) + \left(\frac{K_{SV}}{I_0} \right) [O_2] \quad (3.10).$$

A representação linear $1/I$ versus $[O_2]$ é usada para encontrar o termo $1/I_0$ através da regressão dos dados e o termo K_{sv}/I_0 é encontrado através do ângulo dessa representação linear (CHOI; XIAO, 1999).

Do ponto de vista prático seria conveniente se a correlação com dois pontos de concentração se relacionasse ao sinal da fluorescência. LI et al. (1994) apresenta uma correlação empírica para esta situação:

$$\frac{I_0}{I} = \ln(e + B[O_2]) \quad (3.11)$$

ou

$$\exp\left(\frac{I_0}{I}\right) = e + B[O_2] \quad (3.12),$$

onde e é igual a 2,71828 e B é uma constante dependente da temperatura.

Freqüentemente, a resposta dos sensores ópticos desvia-se da equação Stern-Volmer em concentrações de oxigênio mais elevadas. Geralmente, uma curva descendente é encontrada, a qual é atribuída freqüentemente à dinâmica supressora do estado do tripleto combinado com um ambiente heterogêneo para as moléculas imobilizadas do sensor. Outro modelo alternativo para equação Stern-Volmer combina ambos efeitos supressores dinâmico e estático, e prediz uma dependência quadrática da intensidade luminescente na concentração do supressor. Um gráfico Stern-Volmer com esse comportamento (GILLANDERS et al., 2004) é apresentado na figura 3.10.

Figura 3.10 : Variação da intensidade de luminescência de um sol-gel a base de *Erythrosin B* em função da concentração do oxigênio (GILLANDERS et al., 2004)..

A função (3.13) apresenta a relação para o modelo combinando os efeitos do supressor dinâmico e estático, onde K_D e K_S são as constantes dinâmica e estática respectivamente e $K_1 = K_D + K_S$ e $K_2 = K_D K_S$ (GILLANDERS et al., 2004),

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_D [O_2])(1 + K_S [O_2]) = 1 + K_1 [O_2] + K_2 [O_2]^2 \quad (3.13).$$

Outro modelo combina o efeito de supressão cinética e da solubilidade não linear do oxigênio em polímeros para corrigir desvios da equação Stern-Volmer (LI; WONG, 1992). De acordo com esse modelo, a equação para a supressão do indicador em uma matriz polimérica torna-se:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + A [O_2] + \frac{B [O_2]}{1 + b [O_2]} \quad (3.14).$$

3.5 Temperatura

Um aumento na temperatura reduz a intensidade da fluorescência. O grau de dependência da temperatura depende do composto. Seu efeito está relacionado com a supressão por colisão. O aumento da temperatura sugere um incremento na movimentação molecular e colisões, que roubam a energia das moléculas (GUIBAULT, 1990).

Para evitar que flutuações adicionais originadas dos dispositivos optoeletrônicos afetem a sensibilidade do fotodetector, recomenda-se um controle de temperatura para os fotodetectores e amplificadores (LEINER, 1991). A tabela 3.2 ilustra o aumento na constante K_{SV} com o aumento da temperatura, sendo que a intensidade da luminescência, ou seu tempo de vida representado pelo ângulo de fase, decresce com o aumento da temperatura (ENGERT, 2007).

Tabela 3.2 : Efeito da temperatura sobre o ângulo de fase na ausência de oxigênio e a constante Stern-Volmer K_{SV} (ENGERT, 2007).

temperatura (°C)	3.5	10	20	30	40
ângulo de fase (°)	61.88	61.23	60.38	59.48	58.48
$K_{SV} [\% \text{ sat. ar}]^{-1}$	0.05018	0.05429	0.05887	0.06384	0.06924

Utilizando uma matriz polimérica apropriada obtida com materiais luminescentes, eliminam-se as interferências de supressores tais como o oxigênio, sendo governada somente por alterações na temperatura. O Ru(phen) pode ser usado como um reprodutível e sensível sensor de temperatura luminescente (LIEBSCH; KLIMANT; WOLFBEIS, 1995).

As equações para a linearização ou calibração de resposta do sensor óptico, apresentadas na seção 3.4, devem também levar em consideração a variação da temperatura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

São apresentados neste capítulo os desenvolvimentos dos sensores, descrevendo os principais componentes que compõem os sistemas de medição. Sendo apresentadas para ambas as técnicas (eletroquímica e luminescente), a constituição dos sensores, a eletrônica necessária, ferramentas de software e as montagens experimentais realizadas em laboratório para os ensaios com os sensores desenvolvidos.

4.1 Desenvolvimento Sensor Eletroquímico

Antes do desenvolvimento do sensor de OD planar utilizando a tecnologia LTCC, é apresentado o desenvolvimento do sensor de OD convencional, para fins de estudo do princípio de funcionamento.

4.1.1 *Sensor convencional*

Para o estudo inicial do sensor de oxigênio dissolvido baseado no princípio de funcionamento da célula de Clark, desenvolveu-se um sensor construído a partir da usinagem de um tubo maciço de PVC. Tal sensor neste trabalho foi denominado como sensor convencional, foi aperfeiçoado até que alcançasse um nível suficiente para obtenção de resultados confiáveis, bom desempenho no sistema de posicionamento e fixação da membrana, e vedação do eletrólito. A figura 4.1 apresenta o desenho CAD e a foto do respectivo sensor, que incluiu um sensor de temperatura fixado no corpo da sonda.

Figura 4.1 : (a) Desenho CAD do sensor convencional, (b) respectivo sensor convencional desenvolvido para ensaios.

Os estudos com o desenvolvimento do sensor convencional em PVC permitiram analisar o emprego de diversos materiais operando como membranas e os respectivos problemas que devem ser levados em consideração também na miniaturização do sensor (o sensor miniaturizado planar será baseado na célula de Clark). O arranjo simplificado do sensor é composto de apenas dois eletrodos. O eletrodo de referência do sensor formado a partir de uma lâmina de prata, que se tornou um sensor de referência Ag/AgCl após um processo de cloretação. Para o catodo utilizaram-se fios de ouro em diâmetros entre 0,4 mm e 1 mm. Alterando-se a concentração do eletrólito, espessura e composição da membrana, foi observada a variação de resposta do sensor em função da concentração do oxigênio dissolvido e temperatura da amostra.

4.1.2 Circuitos para polarização e aquisição

A figura 4.2 apresenta um dos circuitos para polarização e tratamento do sinal de resposta do sensor de oxigênio polarográfico que foram desenvolvidos neste trabalho. O amplificador **LM358** ligado ao CI de referência **LM4041** fornece a tensão de polarização contínua (entre -0,7 V e -0,9 V). O valor é calculado em

função dos valores para os resistores **R2**, **R3** e **R4**. A tensão de polarização negativa é ligada ao catodo do sensor experimental. O anodo é ligado a um amplificador operacional de impedância elevada e baixo valor *off set*, **OP177**, que converte a corrente em tensão, com ganho dado pelo resistor **R7**. O capacitor paralelo ao ganho tem o papel de filtro, assim como o conjunto **R8** e **C4**. A saída deste amplificador é ligada a um conversor A/D de 12 bits **LTC1298**, controlado por um microcontrolador Microchip® **PIC 16F628A**. Para a programação do microcontrolador foram utilizados a linguagem C e o compilador *PCWH Compiler* versão 3.182. A **chave1** está disponível para a função calibração, de acordo com o programa compilado. O **LED1** indica essa condição.

O chip foi programado com gravador *PicStart Plus*. As funções de aquisição e calibração com otimização ocupam menos de 2 Kbytes de memória ROM. Quando se desejou o acréscimo de novas funções de controle, tais como leitura e compensação da temperatura, relógio, protocolo de comunicação em rede ou um controlador de válvulas simultâneo à leitura do sensor, um microcontrolador de maior capacidade foi utilizado.

figura 4.3. Para evitar erros de leitura, a saída para aeração e desaeração da água foi separada do conjunto de sensores de forma a atenuar o efeito das bolhas diretamente sobre os sensores. Uma bomba submersa manteve uma agitação moderada da água sobre os sensores. O controle das válvulas também foi realizado por um circuito microcontrolado desenvolvido. As válvulas foram acionadas em tempos pré-programados com o auxílio de um relógio interno. O oxímetro comercial WTW 197, dotado de uma célula galvânica modelo CelloX 325, foi utilizado para fins de comparação com as medidas efetuadas pelos sensores experimentais. A precisão das medidas para a faixa linear de 0-20 mgL⁻¹ é dada pelo fabricante como $\pm 0,5\%$ com fluxo mínimo de 18 cm/s. O aparelho possui também um sensor de temperatura no corpo de sua sonda, para realizar a compensação de temperatura. A saída RS232 do oxímetro fornece a temperatura e a leitura de concentração de OD em função da calibração efetuada, cuja escala pode ser escolhida entre mg/L ou porcentagem da saturação (%). Através do cabo serial ligou-se o sistema ao computador pessoal para o registro simultâneo dos sensores.

Figura 4.3: Arranjo experimental mostrando placas de controle e aquisição simultânea de sensores OD em um reservatório para ensaios com controle de válvulas para aeração e desaeração.

4.1.4 Desenvolvimento de sensores planares

O emprego de técnicas baseadas na deposição de filmes espessos sobre um substrato, torna os sensores em formato planares similares aos apresentados nas figuras 4.4. O arranjo apresentado por Glasspool e Atkinson (1998) não incorporava o sensor de referência interno, sendo utilizado um sensor de referência comercial imerso no meio amostrado, próximo ao sensor. Outros trabalhos mais recentes daquele grupo (LAM; ATKINSON, 2002), incorporaram o eletrodo de referência no mesmo substrato.

Figura 4.4: Exemplo de sonda de oxigênio dissolvido empregando técnicas de filme espesso: (a) vista superior; (b) vista em corte de um dos sensores. (GLASSPOOL; ATKINSON, 1998)

A figura 4.5 apresenta um exemplo do emprego de um arranjo de microeletrodos, que pode ser obtido combinando técnicas de filme espesso e filme fino, ou utilizando somente técnicas de filme fino (MCLAUGHLIN et al., 2002). Por razões de eficiência na produção para um pequeno ou médio número de unidades e devido aos problemas associados à fixação e miniaturização dos componentes de um sensor eletroquímico, a tecnologia de filmes espessos melhor se aplica na construção de sensores planares em relação à tecnologia de filmes finos (VONAU; ENSELEIT; GERLACH; HERRMANN, 2004), apresentando considerável redução de tamanho físico do dispositivo e custo de produção (MARTÍNEZ-MÁÑEZ et al., 2005).

Figura 4.5 : (a) Exemplo de sonda de oxigênio dissolvido com arranjo de microeletrodos empregando técnicas de filmes espessos e de filmes finos (WITTKAMPF et al., 1997).

Optou-se pelo emprego da tecnologia LTCC de cerâmicas verdes como o substrato dos sensores desenvolvidos ao longo deste trabalho. A indústria de cerâmicas eletrônicas desenvolveu uma tecnologia de substratos que aplicados na indústria de microeletrônica fornecem aplicações sofisticadas para a interconexão de sistemas multicamadas (GOLDBACH; HELMUT; KEUSGENA, 2006). Estes substratos permitem a utilização de múltiplas camadas que podem ser empilhadas para formar um único corpo. O sistema é compatível com a tecnologia de filmes espessos permitindo a deposição nas fitas vitrocerâmicas filmes condutores, resistivos e dielétricos de acordo com a aplicação.

Para a obtenção dos filmes espessos e definição das geometrias, no caso da figura 4.4, foi utilizada a técnica de serigrafia para microcircuitos. Basicamente, os filmes que compõe o desenho das trilhas são obtidos a partir de pastas (por exemplo, pastas de ouro) que são aplicadas à superfície do substrato com o auxílio de uma tela metálica que funciona como máscara e de uma máquina de espalhamento de pasta. Em seguida o filme é seco e aquecido em forno em temperaturas da ordem de 850°C, produzindo um filme altamente aderente com espessura da ordem de 10–20 μm. Esse procedimento é repetido para cada filme subsequente, com pequenas variações (por exemplo, a cura de camadas dielétricas pode ser feita por ultravioleta ao invés de aquecimento em estufas). O eletrólito e a membrana são construídos sobre o substrato após esta cura.

Os primeiros testes de serigrafia foram realizados para determinar a aderência das pastas sobre os substratos. Após a cura das pastas nestes dois substratos, prossegui-se com testes de aderência, submetendo os substratos em solução saturada de KCl por longos períodos.

Após os testes de aderência, foram analisados os sensores de referência construídos a partir da serigrafia de pastas de prata somente em substrato de LTCC. Os eletrodos de referência são obtidos em processo de cloretação. Utilizaram-se as técnicas de eletrodeposição por corrente ou imersão por longo período em solução com presença de cloreto. Foram ensaiadas diversas configurações de eletrodos de referência em testes de estabilidade de tensão, determinando qual o tipo de pasta, espessura de camadas e técnica de cloretação mais adequados, para viabilizar a construção do sensor OD planar na configuração dois eletrodos, figura 4.6.

Figura 4.6 : Eletrodos de referência Ag/AgCl construídos sobre a vitrocerâmica LTCC.

O sensor OD planar é obtido com a fixação da membrana e eletrólito sobre o substrato com os eletrodos. A maior parte dos trabalhos para a construção do sensor OD planar cita o uso de eletrólitos na forma de gel (ATKINSON; CRANNY; CLOKE, 1998) (ATKINSON et al., 1999). Tal apresentação física do eletrólito auxilia a permanência do mesmo sobre o substrato, até que a fixação e vedação da membrana sejam concluídas. Neste trabalho a composição para eletrólito em todos os sensores foi baseada na dissolução do cloreto de potássio em água deionizada. Para formar o eletrólito em gel, utilizaram-se alguns componentes comuns na composição de géis em produtos farmacêuticos (Agar-Agar, Aristoflex[®], Carbopol).

Para a composição da membrana, foram utilizados os seguintes materiais: celofane, FEP, PTFE, silicones e o polímero poli(dimetilsiloxano)(PDMS). Para a fixação da membrana sobre o substrato cerâmico, recorreu-se ao uso de dispositivos auxiliares em acrílico, que exerceram uma pressão mecânica sobre a

membrana contra o substrato. Sendo utilizado também ou adesivo epóxi, ou somente o mesmo componente que compõe a membrana para vedação. Variou-se a composição e espessura do eletrólito e da membrana a fim de analisar a influência dos mesmos nas características de desempenho do sensor.

Testes de estabilidade e desempenho dos sensores eletroquímicos construídos na forma planar e convencional são apresentados no capítulo 5.1.

4.2 Desenvolvimento do Sensor Óptico

Para o desenvolvimento do sensor óptico considerou-se o uso de indicadores que pudessem ser imobilizados em membranas ou sol-gel, sem a necessidade de procedimentos complexos para a imobilização do indicador. A resposta do indicador na forma de intensidade luminosa, deveria ser suficientemente alta, de forma que a detecção fosse possível através do uso de fotodetectores comuns. A eletrônica foi adaptada a partir dos circuitos desenvolvidos inicialmente para o sensor polarográfico. A sequência de procedimentos experimentais para a obtenção dos sensores ópticos é apresentada.

4.2.1 Imobilização do indicador

O complexo de Rutênio II tris(4,7-diphenyl-1, 10-phenanthroline) ou Ru(dpp) foi escolhido como indicador pois o complexo sintetizado encontra-se disponível comercialmente, sendo muito citado na literatura por apresentar alta emissão de carga do metal de transição, tempo de vida longo, largo deslocamento Stokes (diferença de energia entre a absorção do ligante e a emissão do íon) e forte absorção na região azul-verde do espectro (MCEVOY; MCDONAGH; MACCRAITH, 1997). A escolha de outros complexos, certamente não interferiria no estudo do princípio de funcionamento para o desenvolvimento do sensor OD óptico. Embora outros complexos possam apresentar maior rendimento em intensidade ou tempo de vida, todos possuem o mesmo princípio para medida em magnitudes diferentes.

A imobilização do indicador foi realizada de duas formas. A primeira resulta em filme fino e rígido obtido através do processo sol-gel, construído sobre uma lâmina de quartzo. Na outra forma experimental, o indicador foi impregnado em uma película de silicone PDMS. Em ambas as formas, a concentração do indicador foi suficiente para a detecção através dos circuitos eletrônicos desenvolvidos.

A figura 4.7 apresenta as curvas de absorbância e emissão do complexo Ru(dpp) utilizado neste trabalho de doutoramento de acordo com as informações do fabricante (FLUKA, 2007).

Figura 4.7: Absorbância e emissão de fluorescência do Ru(dpp). Absorção $\lambda_{\text{max}} = 455\text{nm}$, luminescência $\lambda_{\text{max}} = 613\text{nm}$ (FLUKA, 2007).

A preparação do sol-gel impregnado com o complexo de rutênio seguiu os procedimentos semelhantes aos apresentados na bibliografia (BURKE et al., 2005) (MCDONAGH et al., 2001). A preparação envolve a hidrólise do alcóxido de silício seguida pela policondensação (com a produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool) em meio ácido ou básico na ausência ou presença de diferentes surfactantes naturais. Agitou-se por um período de 6 horas a solução preparada com 54 μml de MTEOS (metiltrietoxissilano) fornecido pela Aldrich®, 72 μml de ácido clorídrico com concentração 0,1 M e 58,5 μml de uma solução álcool etílico 99% onde fora dissolvido o sal indicador, com a concentração de 0,01M de Ru(dpp). O precursor MTEOS poderia ter sido substituído por MTMS (metiltrimetoxissilano), TMOS (tetrametoxissilano) ou TEOS (tetraetoxissilano), apresentando características e desempenhos distintos (GARCÍA; FERNÁNDEZ; DÍAZ-GARCÍA, 2005).

Logo após o período de agitação com o auxílio de um banho de ultra-som, a solução apresentou-se homogênea, viscosa, de coloração levemente alaranjada.

A obtenção do filme indicador pode ser feita através das técnicas de molhamento (*dip-coating*), rotação (*spin-coating*) ou utilizando um pipetador sobre uma superfície rígida e transparente (lâminas de vidro ou quartzo). A imobilização do filme pode ser feita em um forno por um período entre 8 e 15 horas, com temperatura próxima de 60 °C, obtendo-se um filme rígido e com espessura variável em função das técnicas escolhidas.

O indicador Ru(dpp) também foi imobilizado em uma película flexível, adicionando a mistura anterior na proporção 1:1 ao polímero polidimetilsiloxano (PDMS), Sylgard® 184 fabricado pela Dow Corning®, já preparado com seu precursor na proporção 10:1. Em função da viscosidade do polímero, o processo de agitação requereu maior intensidade para obtenção de uma mistura homogênea. A cura foi feita em estufa com temperatura média em 60 °C, por um período de 8 horas.

Todo o processo de imobilização do indicador pode ser realizado em temperatura ambiente, entre 22 e 28°C, sem a preocupação inicial com as condições de temperatura ou umidade. A figura 4.8 apresenta o aspecto das duas formas de imobilizações, sendo perceptível a predominância do tom alaranjado na imobilização realizada no filme sol-gel em relação a imobilização realizada com o silicone PDMS. Nota-se também que a imobilização perdeu a homogeneidade em ambas as formas.

Figura 4.8: Indicador fluorescente Ru(dpp) imobilizado em duas formas para detecção do OD: (a) filme sol-gel sobre uma lâmina de vidro e (b) membrana de PDMS.

4.2.2 Fonte de excitação

Empregaram-se LEDs como fonte de excitação para os sensores ópticos desenvolvidos neste trabalho de doutoramento. Avanços recentes nos dispositivos opto-eletrônicos, tais como diodos emissores de luz (LED) de alto brilho ou dispositivos eletrônicos de alta velocidade e baixo consumo, permitem a miniaturização dos sistemas de medição usando a técnica de luminescência, possibilitando sua aplicação para a medição em campo (MITCHELL, 2007).

Utilizou-se LEDs com encapsulamento SMD, soldados sobre uma placa de circuito impresso, onde as trilhas formaram um círculo ao redor do fotodiodo fixado na mesma placa. Foram escolhidos LEDs com banda de emissão na faixa azul, e pico de emissão na faixa 460 nm. A figura 4.9, apresenta o circuito de base de excitação e detecção para os sensores ópticos de OD ensaiados neste trabalho de doutoramento.

Figura 4.9: Detalhe do conjunto de excitação e detecção desenvolvido para o sensor óptico OD.

Os espectros de absorção foram obtidos para as imobilizações feitas em sol-gel ou polímero PDMS. Utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-visible, caminho óptico de 1 cm. Determinado o pico de absorção, definiu-se os LEDs em comprimentos de onda mais próximos para a excitação. Os espectros de emissão dos LEDs e das imobilizações foram realizados no espectrofotômetro Thermo Jarrel Ash ST-120 diode array.

Os testes foram analisados com acionamento contínuo e intermitente dos LEDs, mantendo-se a temperatura constante com a ajuda de um banho termostático, com temperatura controlada de $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Os LEDs foram controlados pela placa microcontrolada desenvolvida. A limitação da corrente foi assegurada com o uso de resistores em série com os LEDs, e tensão de trabalho constante através do uso de um diodo de referência (LM4041).

Estima-se que o acionamento intermitente dos LEDs limita o tempo de exposição do indicador de tal forma que se espera um maior tempo de vida útil para os LEDs e para o indicador, que está sujeito também a uma fotodecomposição (JONES; HEINDEL, 2007).

4.2.3 Detecção

O módulo de fotodetecção é fundamentado num circuito que possui um conversor de energia luminosa em energia elétrica baseado em um fotodiodo ligado a um amplificador de transimpedância. O fotodiodo é o componente de fotodetecção que gera uma corrente elétrica diretamente proporcional à intensidade luminosa incidente em sua área de fotodetecção. O amplificador de transimpedância converte a corrente elétrica gerada pelo fotodiodo, na sua entrada, em tensão elétrica proporcional, na sua saída (SEABRA, 1996).

Para atenuar possíveis ruídos oriundos do circuito de amplificação, optou-se pelo uso de conversores com amplificadores de transimpedância interno. Uma das versões testadas foi o fotodiodo OPT101 da Burr-Brown, Figura 4.10. Tal componente possui uma larga janela de detecção (0,09x0,09 polegadas), configuração com ganho interno de mil vezes ($R=1\text{M}\Omega$) e alta eficiência de conversão de 0,45 A/W em 650 nm. Sua banda de detecção é adequada a emissão do indicador utilizado Ru(dpp), figura 4.10(c), desde que tenha sobre sua janela de detecção um filtro vermelho para a seletividade.

Figura 4.10: OP101 Burr-Brown (a) encapsulamento Dip; (b) esquema de ligação; (c) resposta espectral.

O uso de filtro vermelho sobre a janela de detecção do fotodiodo reduz a sensibilidade do conjunto. Mesmo o circuito podendo ser configurado com ganho externo maior que mil vezes, a necessidade do filtro de cor sobre a janela de detecção prejudicou a montagem mecânica do conjunto. Fontes indesejáveis de luz competiram com a luz de emissão do indicador.

Em outro arranjo, a montagem foi facilitada com o uso de um fotodiodo TSLR257, fabricante TAOS. O uso deste fotodiodo simplificou a montagem pois o mesmo já incorpora um filtro de cor para a banda de espectro desejada. As perdas oriundas pelo uso do filtro são compensadas pelo seu amplificador interno com alto ganho (320 mil vezes), figura 4.11. Assim o fotodiodo é dotado de alta sensibilidade e baixo ruído na conversão luz-tensão para a região espectral de interesse.

Figura 4.11: Fotodiodo TSLR257 TAOS: (a) encapsulamento Dip; (b) circuito interno; (c) resposta espectral (TAOS, 2007).

A Figura 4.12 apresenta o circuito esquemático para a leitura dos fotodiodos. A saída do fotodiodo é ligada diretamente a um conversor A/D de 12 bits **LTC1298** controlado pelo microcontrolador.

Figura 4.12: Circuito esquemático para ligação dos fotodiodos incluindo um conversor A/D de 12 bits.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados e discussão para as técnicas de detecção eletroquímica e óptica.

5.1 Ensaios com o sensor eletroquímico

Os primeiros estudos realizados com sensor convencional tiveram o intuito de aplicar os conceitos teóricos na construção do sensor eletroquímico. O desenvolvimento na forma planar utilizando como substrato filmes LTCC, constituiu a inovação do trabalho.

5.1.1 Ensaios com o sensor convencional

A construção do sensor convencional permitiu o uso de membranas de diferentes composições e espessuras, que variaram entre 12,5 e 75 μm . A figura 5.1 apresenta as curvas de resposta do sensor em função da variação de temperatura para diversas membranas testadas. O experimento foi realizado com o uso de banho térmico, variando a temperatura do banho e mantendo-se a concentração do oxigênio na saturação. O comportamento da sonda experimental foi acompanhado pela leitura simultânea do sensor comercial.

Figura 5.1: Ensaios para um sensor convencional em função da temperatura da amostra saturada em ar para diversas membranas empregadas, mantendo-se diâmetro de catodo 0.9 mm e eletrólito KCl 3M.

Analisando as linhas de respostas de um mesmo sensor apresentado na figura 5.1, nota-se que a magnitude de sinal do sensor para a membrana FEP mais

espessa (75 μ m) é a menor dentre as membranas ensaiadas. Ao contrário da resposta de corrente para a membrana com material idêntico e menor espessura (12,5 μ m). Estes dados comprovam que o aumento da espessura da membrana diminui o fluxo de oxigênio para dentro do sensor. Esperava-se que não houvesse distinção de resultados entre as membranas FEP de mesma espessura (25 μ m) do tipo “A” e tipo “C”. A membrana tipo “C” apresenta uma das faces tratadas para o uso em aplicações que permitem sua aderência, enquanto as denominadas como FEP “A” não permitem aderência em nenhuma das faces. Dados obtidos do boletim técnico do fabricante não apontam diferenças na propriedade de molhabilidade entre os dois tipos (DUPONT, 2007).

O gráfico comprova que a variação da resposta em corrente do sensor foi linear com a variação da temperatura, assim pode-se obter a compensação da temperatura linear. A tabela 5.1.1, apresenta as constantes obtidas do coeficiente angular para cada membrana. Cabe salientar que estas constantes foram calculadas especificamente para os dados obtidos de ensaios com o sensor convencional que foi desenvolvido. O dados mostram que a temperatura, além de afetar a solubilidade do gás, afeta a permeabilidade da membrana. Assim as membranas mais finas de um mesmo material, possuem coeficiente de compensação maior.

Tabela 5.1.1: Constante de compensação para temperatura para as membranas ensaiadas no sensor convencional da figura 5.1.

Membrana	constante $\mu\text{A}/^\circ\text{C}$
FEP C 12.5 μm	0,02381 $\pm$ 0,0002
PTFE 25 μm	0,02229 $\pm$ 0,0002
FEP C 25 μm	0,01962 $\pm$ 0,0002
FEP A 25 μm	0,01665 $\pm$ 0,0002
Celofane	0,01489 $\pm$ 0,0002
FEP A 75 μm	0,01208 $\pm$ 0,0002

Neste ensaio, não foi utilizado o material PDMS como membrana, pois não foi possível fixá-lo no sensor convencional. A membrana formada pelo polímero não resiste à força elástica necessária para a vedação do sensor convencional.

A figura 5.2 ilustra o uso do sensor convencional em campo. As fotos mostram a dificuldade de utilização do sensor OD em aplicações de monitoramento

contínuo, devido à obstrução da membrana. Neste caso, o sensor foi utilizado para ensaios de medição de oxigênio em um cultivo de peixes no rio Tietê, região de Araçatuba. Algas presentes na água aderiram ao sensor. A obstrução requereu uma periodicidade de limpeza para a manutenção do sensor. Tal procedimento afetava à durabilidade do sensor, pois requeria cuidados e habilidades para a limpeza, principalmente em função tanto deste sensor ensaiado como os comerciais empregarem membranas finas, que são facilmente perfuradas durante o procedimento de remoção da obstrução. Para combater estes problemas, alguns fabricantes optam pelo uso de membranas mais espessas. Desta forma reduzem a sensibilidade da sonda, aumentando seu tempo de resposta. As membranas também podem ser cobertas por graxa ou sujeira em algumas aplicações, o que introduz erros de leitura, tendendo a valores inferiores.

(a)

(b)

Figura 5.2: Fotos do sensor OD convencional em uma aplicação de monitoramento contínuo de campo. (a) monitorando a oxigenação em uma piscicultura, (b) detalhe do sensor com área sensora livre de obstrução.

Alguns acessórios montados junto à sonda oferecem a limpeza automática dos sensores, por meio de injeção de água, ar ou mesmo varrendo-se mecanicamente a obstrução sobre a membrana. Empregou-se uma bomba submersa junto à sonda para a manutenção de um fluxo de amostra adequado ao

sensor em função do consumo de oxigênio na interface da membrana com o meio. Tal fluxo também serviu para manter a membrana desobstruída.

5.1.2 Eletrodos de referência serigrafados (Ag/AgCl)

Para o sensor OD eletroquímico operar na RCLD foi necessário que ele tivesse seu anodo operando como eletrodo de referência. A construção do sensor OD em substrato plano, sendo seus eletrodos serigrafados, requereu atenção especial na obtenção do eletrodo de referência.

Alguns dos pré-requisitos que o eletrodo de referência serigrafado deveria apresentar: (1) ter longa estabilidade de potencial, (2) ser capaz de recuperar imediatamente equilíbrio potencial depois que a primeira corrente flua por ele, (3) não causar potencial de histerese em ciclo de temperatura, e (4) ter uma camada no estado sólido que não dissolva na solução do eletrólito. O maior problema encontrado na miniaturização do eletrodo de referência foi o desenvolvimento de uma camada de Ag/AgCl durável na presença de uma solução de KCl. A camada Ag/AgCl foi utilizada não somente por causa da compatibilidade da prata com os processos de fabricação mas também por causa de suas características eletroquímicas.

Os primeiros testes realizados para obter eletrodos de referência foram desenvolvidos através do processo de serigrafia e sinterização utilizando a pasta de prata Dupont 6142 sobre o substrato de LTCC (Dupont Green Tape 951 AX).

Posteriormente à etapa de sinterização, o eletrodo de prata foi submetido ao processo de cloretação (geração da camada de cloreto de prata (AgCl)). A cloretação da prata foi realizada pela imersão dos eletrodos em solução de HCl e aplicando-se um valor de corrente (aproximadamente 0,4 mA) por 2 min sobre o filme de prata. A prata metálica (Ag^0), quando submetida a um valor adequado de corrente, é oxidada a Ag^{+1} que reage com os íons Cl^- , presentes na solução formando o cloreto de prata (AgCl) como mostrado pela equação 5.1. A evidência experimental da formação da camada AgCl é que a amostra anteriormente prateada, cor característica da prata metálica, tem sua coloração final alterada para um tom marrom,

O eletrodo de referência submetido à técnica de voltametria cíclica, apresentou potencial deslocado de -70 mV em relação a um eletrodo comercial. Tal deslocamento não comprometeria nossa aplicação, porém, ao realizar o teste de durabilidade, deixando imersos em uma solução KCl 3 mol L^{-1} , ocorreu o desprendimento do filme de prata/cloreto de prata da superfície da LTCC após 2 dias. Em busca de um eletrodo com maior durabilidade, realizou-se os testes também com outras pastas disponíveis incluindo-se as de ouro a serem utilizadas na construção do catodo. A Tabela 5.1.2 apresenta os tipos de pastas utilizadas nos ensaios de construção dos sensores, todas do fabricante Dupont®.

Tabela 5.1.2: Pastas e suas características básicas.

Pastas de Prata		
Pasta	Características	Composição
6141	Pasta para vias	Ag(alto conteúdo de sólidos)
6142	Uso entre camadas	Ag
6146	P/ superfície soldável	Ag/Pd
Pastas de Ouro		
Pasta	Característica	Composição
QG 150	Cerâmica sinterizada	Au
5742	LTCC (superfície soldável)	Au / wirebond

Cada amostra constando de apenas uma camada das pastas da tabela 5.1.2 foi sinterizada. Após a sinterização, sem nenhum tratamento na superfície, as amostras foram submetidas a uma solução de KCl 3 molar aquecida (aproximadamente 50°C). Durante o período de 30 dias foi analisada a aderência das pastas ao substrato, ver figura 5.3. Os ensaios mostraram que as amostras serigrafadas com a pasta 6146 (prata) e a 5742 (ouro) apresentaram resultados mais satisfatórios no item aderência, sendo os piores resultados com as pastas 6141 e QG150.

Figura 5.3: Amostras com eletrodos serigrafados de prata e ouro em LTCC com problemas de aderência.

Definida a pasta de prata 6146 como a melhor camada aderente ao LTCC, repetiu-se os testes para obtenção dos eletrodos de referência, porém construindo novamente sensores serigrafados incluindo também camadas da pasta 6142 de acordo com a tabela 5.1.3, usando a pasta 6146 como primeira camada devido aos melhores resultados de aderência com a vitrocerâmica LTCC. As camadas seguintes foram serigrafadas após uma etapa de pré-cura (evaporação do solvente), ilustrada na figura 5.4. Cada camada, após a sinterização, apresentou aproximadamente 8 μm de espessura.

Tabela 5.1.3: Tipos de substratos de prata para cada eletrodo.

Eletrodos	Pastas
1	1 camada de 6146
2	3 camadas de 6146
3	1 camada de 6146 e 1 camada de 6142
4	1 camada de 6146 e 2 camadas de 6142
5	1 camada de 6146 e 3 camadas de 6142
6	1 camada de 6146 e 5 camadas de 6142

Figura 5.4: Sequência de deposição (pastas de prata) sobre LTCC.

Sinterizadas, as amostras passaram pelo processo de cloretação, na qual utilizaram-se três meios para obtenção da camada de AgCl sobre a prata:

- Imersão em solução de HCl e aplicação de corrente (SUZUKI; SHIROISHI, 1999) (HUANG; HUANG, 2002);
- Imersão em solução de HCl por período de 24 horas;
- Imersão em solução FeCl_3 por 10 min (SUZUKI et al., 1998) (CHOI et al., 2001).

Foram ensaiados um eletrodo de referência comercial e 3 conjuntos de 6 eletrodos descritos na tabela 5.1.3. Cada conjunto foi exposto a um dos tipos de cloretação descritos. Após período de pré-condicionamento (imersão em solução de 0,3 molar KCl por 24 horas), verificou-se a estabilidade dos eletrodos através de etapas sucessivas de voltametria cíclica, registrando os potenciais de oxidação e redução (SUZUKI, et al., 1998b). Como o potenciostato utilizado possuía apenas um canal de leitura, e para não se introduzirem erros provocados por trocas sucessivas do eletrodo de referência, foi construído um circuito eletrônico com a função de realizar a voltametria cíclica e o chaveamento seqüencial de eletrodos de referência, conforme ilustrado na figura 5.5.

Figura 5.5 : Circuito do Pic-voltamétrico desenvolvido para monitoramento dos diversos eletrodos de referência construídos.

O circuito denominado como “PIC-voltamétrico” não exigiu placas de aquisição de dados, pois o mesmo foi capaz de variar o potencial aplicado e ler satisfatoriamente a corrente de resposta gerada pelos eletrodos. O circuito é composto por um microcontrolador de baixo custo PIC16F877, acrescido de conversores externos A/D e D/A de 12 bits e chaves digitais que fazem a multiplexação dos sensores analisados. Os dados eram enviados a um microcomputador através da porta serial RS232, onde um programa desenvolvido em LabVIEW[®] coletava e registrava os dados de cada um dos eletrodos de referência experimentais e o eletrodo comercial, em uma configuração de três

eletrodos imersos em uma célula eletroquímica com solução 0,3M KCl, sendo o eletrodo de trabalho composto por um fio de ouro e o eletrodo auxiliar representado por um fio de platina. A figura 5.6 apresenta a tela de interface com o usuário do programa desenvolvido.

Figura 5.6 : Tela do programa desenvolvido para o monitoramento multiplexado da voltametria cíclica sobre os eletrodos de referência experimentais.

Após 11 dias de monitoramento, o gráfico seguinte mostra a variação do potencial de oxidação durante 24 horas, para o grupo de sensores cloretados com HCl com aplicação de corrente.

Figura 5.7: Pontos de oxidação do monitoramento contínuo dos eletrodos de referência serigrafados sobre a vitrocerâmica LTCC com diversas espessuras da pasta de prata e mesmo método de cloretação aplicando corrente em solução HCl.

Observa-se que os potenciais dos eletrodos variaram em relação à espessura da camada de prata. Para eletrodos com poucas camadas (1, 2 e 3), os potenciais permaneceram relativamente próximos como mostra a tabela 5.1.4 e figura 5.7. A tabela apresenta o valor da média dos potenciais obtidos em um período de 24 horas. Nota-se que o desvio padrão apresentado é relativamente baixo (máximo $\pm 3,86 \text{ mV dia}^{-1}$) se considerado a inexistência de um controle de temperatura da amostra, e que a trilha de Ag/AgCl esteve em contato direto com a solução, diferentemente do eletrodo de referência comercial que tem sua semi-pilha separada da solução por uma membrana porosa (ponte salina).

Tabela 5.1.4 : Potencial médio dos diversos eletrodos acima descritos e seus respectivos desvios padrões para um período de 24 horas.

Eletrodo	Potencial médio (mV)	Desvio padrão (mV dia^{-1})
Eletrodo 1	$88,23 \pm 0,04$	$\pm 3,86$
Eletrodo 2	$79,44 \pm 0,04$	$\pm 2,74$
Eletrodo 3	$75,44 \pm 0,04$	$\pm 1,74$
Eletrodo 4	$-8,45 \pm 0,04$	$\pm 0,41$
Eletrodo 5	$-272,80 \pm 0,04$	$\pm 2,96$
Eletrodo 6	$-85,59 \pm 0,04$	$\pm 1,61$

Analisando a influência da técnica de cloretação empregada, verificou-se que para um mesmo valor de espessura da prata, o potencial pode variar em função do tipo de cloretação. Esta variação decresceu à medida que o número de camadas foi maior. A figura 5.8 ilustra um dos casos com eletrodos de mesmo número de camadas nas três formas diferentes de cloretação. Nota-se que as cloretações por HCl (corrente) e FeCl_3 (banho) obtiveram potenciais próximos e apresentaram-se mais estáveis ao longo do tempo.

Figura 5.8: Variação de potencial para eletrodos serigrafados com 1 camada 6146, cloretados com formas diferentes.

Tabela 5.1.5: Potencial médio apresentado para os três tipos de cloretação distintos apresentados na figura 5.8.

Tipo de cloretação	Potencial médio (mV)	Desvio padrão (mV dia ⁻¹)
HCl (corrente)	88,22±0,04	± 3,86
HCl (banho)	57,47±0,04	± 2,51
FeCl_3	-168,61±0,04	± 8,36

Dos experimentos realizados, concluí-se que o eletrodo de referência serigrafado em LTCC pode ser utilizado na construção do sensor OD. Dentre os materiais utilizados para a serigrafia do eletrodo de prata no substrato LTCC, utilizou-se como primeira camada de aderência a pasta

6146 Dupont. Um maior número de camadas serigrafadas oferece maior estabilidade. Quanto à cloretação, embora a cloretação por FeCl_3 (banho) apresente bons resultados, a cloretação por corrente (HCl) permite um maior controle do processo, além de evitar que durante o período em que os eletrodos estejam imersos na solução, a área do catodo seja contaminada.

5.1.3 Construção do sensor de OD planar

Um tópico relevante deste trabalho de doutoramento foi o emprego da tecnologia LTCC na construção dos sensores planares de oxigênio. A utilização das fitas de cerâmica verde possibilitou a construção dos sensores de oxigênio dissolvido, não apenas com a função de substrato, mas também formando canais e suportes de um conjunto sólido, constituindo-se montagem simples através da laminação de camadas. A obtenção de camadas com *layout* personalizado através *softwares* CAD/CAM e posteriormente usinadas em uma máquina CNC (PROTOMAT C100/HF da LPKF). Após a laminação e sinterização em forno programável LindBerg/Blue Box Furnance, Modelo Br 51866C, resta as etapas de cloretação, acondicionamento do eletrólito em forma de gel, e a vedação do conjunto incluindo a membrana e o encapsulamento.

O projeto dos sensores de oxigênio dissolvido mostrou-se bastante variável nas opções de *layout* do sensor, conforme mencionado no item 2.3.5, tanto na exploração do formato e área dos eletrodos, ou mesmo na dimensão do acondicionamento do eletrólito.

A figura 5.9 mostra um exemplo de sensor no qual exploram-se algumas destas características e a versatilidade das lâminas LTCC. O *layout* desejado é implementado primeiramente com o *software* AutoCAD, figura 5.9 (a). Posteriormente foi feito corte das camadas em cerâmica verde através de uma máquina CNC. Os eletrodos foram serigrafados para uma configuração de dois eletrodos empregando as pastas definidas pelos ensaios de aderência. A deposição destas pastas foi realizada através de uma máquina serigráfica semi-automática modelo MSP-465 da AMI/PRESCO, utilizando telas de metal com lineatura de 325 linhas por polegada (malha 325), e desenho confeccionado especialmente para

obtenção das trilhas desejadas. Somente a camada inferior da figura 5.9(a) já constituiria o *layout* dos eletrodos que compõem o sensor, porém a laminação com a camada superior, comprovou a versatilidade do uso do LTCC. Nota-se que o catodo apresenta-se distante verticalmente do eletrodo de referência, figura 5.9 (b). O perfil do sensor mostra claramente a formação do reservatório para o eletrólito, obtido com a laminação das camadas LTCC, figura 5.9(c).

Figura 5.9: Etapas de construção do sensor utilizando a tecnologia de cerâmicas verdes. (a) desenho CAD das camadas em LTCC; (b) Destaque para a disposição do catodo utilizando a laminação das camadas e (c) perfil do sensor sinterizado destacando o reservatório para eletrólito composto pela laminação; (d) aparência final para o sensor com a fixação do eletrólito e membrana.

Preenchendo-se o reservatório com eletrólito 0,1M KCl em gel. Manteve-se uma fina camada do eletrólito sobre o catodo. O sensor fora vedado com uma membrana semipermeável (PTFE) utilizando epóxi, figura 5.9(d). Para a obtenção da sensibilidade da sonda, empregou-se o arranjo experimental descrito na seção 4.1.3, controlando-se a quantidade de oxigênio dissolvido na água por meio de linhas de nitrogênio e oxigênio. Desta forma foram feitos os levantamentos das curvas de resposta do sensor, fixando-se o potencial de polarização e levantando-se a curva analítica em função da quantidade de oxigênio dissolvido. A figura 5.10 mostra a resposta de um dos sensores construídos (área de catodo de ouro de $0,5 \text{ mm}^2$) em

relação à leitura em % de concentração do OD fornecido pelo oxímetro comercial WTW 197.

Figura 5.10: Resposta em corrente do sensor em função da concentração do oxigênio dissolvido (FERREIRA; ROCHA; SEABRA, 2004).

Outras configurações foram exploradas, além da mudança na área do eletrodo, especialmente o uso de outros materiais para a membrana. Diversos artigos apontam para o uso do Teflon[®] ou PTFE[®] como membranas ideais, melhor sensibilidade, tempo de resposta e durabilidade. Sua fixação sobre o conjunto em vitrocerâmica representa ainda um desafio. Pois, com o decorrer de alguns dias, estando o sensor continuamente mergulhado em água, a cola a base de epóxi, desprende da vitrocerâmica e da membrana PTFE, pois ambos materiais não oferecem boa ou nenhuma aderência. Testes com este tipo de membrana foram feitos com a inclusão de um suporte feito em acrílico, que teve a função de prender a membrana de PTFE sobre a vitrocerâmica com a ajuda de um anel de vedação.

Desde as membranas ensaiadas com o sensor convencional no capítulo 5.1.1, até a inclusão da membrana obtida com o silicone poli(dimetilsiloxano) (PDMS) fabricado pela Dow Corning concluiu-se que o PDMS apresentou os resultados mais interessantes quanto a sua forma de construção para o sensor OD planar. O polímero resultante possui alta permeabilidade ($665 \text{ cm}^2/\text{segundos}$) comparada à membrana FEP ($3,86 \text{ cm}^2/\text{segundos}$) (HITCHMAN, 1978). Como o material adquire a forma do recipiente onde é realizada a cura, obtêm-se com este recurso o desenho e a espessura para a membrana customizada.

Foram explorados o tipo e a concentração do eletrólito, utilizando-os sempre na forma física de um gel para construção do sensor de OD planar. A obtenção desta forma física baseou-se na composição de produtos em gel na área farmacêutica. Foram utilizados três tipos de materiais: Ágar-Ágar, Aristoflex[®] AVC e carbopol. O ágar-ágar é um polissacarídeo complexo, gelatina vegetal que tornou

seu uso universal em microbiologia para o crescimento de microrganismos em meio sólido. O Agar é empregado em microbiologia (KOJIMA et al., 2004), na produção pela indústria especializada na manufatura de meios de cultura, disponível em vários graus de pureza para o preparo de meios de cultura sólidos. O ágar-ágar é adicionado na concentração de 1 a 2% em meio líquido, com temperatura de fusão de 85°C a 95°C e temperatura de gelatinização entre 32°C a 45°C, dependendo da concentração (MOREIRA, 2000).

O Aristoflex[®] AVC (Co-polímero do Ácido Sulfônico Acriloidimetiltaurato e Vinilpirrolidona) é um polímero sintético neutralizado com amônia. É um agente formador de gel em sistemas aquosos, bem como agente espessante em emulsões óleo/água. Dá origem a géis aquosos transparentes e com alta viscosidade e estabilidade em pH 4 – 9 (PHARMA SPECIAL, 2007). Nos ensaios, verificou-se que o uso do Aristoflex apresentou melhores resultados em relação ao uso do ágar-ágar, pois para a gelatinização da solução a base de cloreto de potássio, não foi necessário a elevação da temperatura, e conseqüente o resfriamento, mantendo-se estável mesmo com a elevação da temperatura acima da ambiente.

A resina Carbopol pertence à família de polímeros hidrossolúveis que são empregados para espessar e dar viscosidade em soluções e estabilizar emulsões. A resina Carbopol 940 substitui com grande eficiência os polímeros naturais (celulose, gomas, amido, etc) e não naturais que são usados para espessar soluções aquosas como o hidroxietil celulose (*Celosize*), o metil epropil celulose (*Methocel*), o polietilenoglicol (PEG), resinas de polivinilpirrolidonas (PVP), etc.. No entanto nenhum desses materiais consegue fazer géis alcoólicos e hidro-alcoólicos com a claridade e transparência das resinas Carbopol (SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS, 2007).

Sendo utilizado também o poli(vinil pirrolidona) (PVP) como aditivo na solução polimérica formadora do suporte poroso. O PVP e o CARBOPOL são polímeros vinílicos com grupos carboxila ativos, capazes de se intumescer rapidamente após neutralização com base adequada, não sendo necessário aquecimento.

5.1.4 Ensaios e comportamento dos sensores

A versatilidade do LTCC permite que o projeto de construção do sensor atenda aos requisitos da natureza de aplicação, por exemplo como um sensor mais fino, com menor volume de eletrólito, ou maior volume do reservatório com uma fina área de conexão com o catodo. A figura 5.11 ilustra três diferentes desenhos implementados para o sensor, distinguindo-se pela área de contato do reservatório com o catodo e a membrana.

Figura 5.11: Desenhos para o sensor OD com diferentes formatos e áreas para o reservatório de eletrólito.

As figuras 5.12 e 5.13 mostram as condições em que os sensores OD com membrana FEP 25 μ m de espessura e eletrólito 0,3 M KCl dissolvido em gel Aristoflex[®] apresentaram-se após um período de aproximadamente 20 dias de funcionamento contínuo. A figura 5.12(a) mostra a condição inicial do sensor; Após um período de 10 dias, a figura 5.12(b) mostra o estágio da formação de uma deposição iniciada a partir do catodo; A deposição prossegue até que o anodo e o catodo entrem em curto-circuito, figura 5.12(c).

Figura 5.12: Sequência de ensaios do sensor OD com maior área do reservatório em contato com a membrana. (a) início do ensaio, (b) 10 dias de ensaio (c) após 20 dias de ensaio.

A figura 5.13(a) mostra os sensores OD, cujos modelos foram apresentados na figura 5.11(a) e (b) no estágio inicial dos testes. Ambos os modelos também apresentaram uma deposição sobre o catodo, porém para o mesmo período de 20 dias os novos sensores apresentaram um curto-circuito entre o anodo e o catodo, em detalhe na figura 5.13(c).

Figura 5.13: Sequência de ensaios do sensor OD com área de reservatório reduzida e distante do catodo. (a) início do ensaio, (b) 10 dias de ensaio (c) após 20 dias de ensaio, destacando a redução metálica nas bordas do catodo.

A deposição observada trata-se de redução dos íons prata sobre o catodo, que foi favorecida em função do eletrodo necessitar de uma polarização contínua em potencial fixo negativo. Critérios que favoreceram esta deposição e as formas de evitar ou prolongar esta interferência no funcionamento do sensor serão comentados na conclusão do trabalho. Estes dois ensaios mostram que o *layout* do sensor pode contribuir para uma maior durabilidade do mesmo.

A seguir, são apresentados voltamogramas obtidos pela varredura cíclica dos sensores OD para definição do potencial de polarização onde o sensor opera na RCLD. Para esta varredura foi empregado o potenciostato BAS CV50W com a configuração dois eletrodos, onde o eletrodo de referência de cada sensor teve a dupla função de referência e auxiliar. Sempre que qualquer depósito foi detectado, resultante dos processos de oxi-redução ou entre as trocas das membranas, o catodo foi polido. O

polimento foi feito com lixas de granulometria 600, com polimento final em tecido macio umedecido em água.

A figura 5.14 apresenta o efeito de temperatura sobre a forma e amplitude dos voltamogramas para a configuração equivalente à figura 5.12 com catodo de ouro Ø 0,4 mm. Para este experimento manteve-se a concentração OD em nível de saturação, monitorado com o auxílio de oxímetro comercial.

Figura 5.14: Características voltamétricas do sensor OD em meio saturado em função da temperatura. Catodo de ouro: Ø 0,4 mm; varredura: 50 mV/s; eletrólito gel 3 M KCl; membrana FEP 12,5µm de espessura.

A figura 5.15 apresenta o polarograma para o sensor OD em temperatura constante $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. As varreduras representam a concentração indicada pelo oxímetro comercial com flutuação de $\pm 2\%$ durante o período da varredura.

Figura 5.15: Características voltamétricas do sensor OD em função da concentração do oxigênio para membrana FEP 12,5µm de espessura. Temperatura: $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$; catodo de ouro: $\varnothing$ 0,4 mm; varredura: 50 mV/s; eletrólito gel 3 M KCl.

Para ilustrar a influência da espessura da membrana, repetiu-se o experimento anterior com a troca por uma membrana de 25 µm de espessura, figura 5.16.

Figura 5.16: Características voltamétricas do sensor OD em função da concentração do oxigênio para membrana FEP 25µm de espessura. Temperatura: $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$; catodo de ouro: $\varnothing$ 0,4 mm; varredura: 50 mV/s; eletrólito gel 3 M KCl.

A amplitude e a forma dos voltamogramas podem ser modificadas com o uso de um diâmetro maior do catodo. A figura 5.17 apresenta o voltamograma para um sensor OD com o diâmetro de 1 mm.

Figura 5.17: Características voltamétricas do sensor OD em função da concentração do oxigênio para membrana FEP 12,5μm de espessura. Temperatura: $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$; catodo de ouro: $\varnothing$ 1 mm; varredura: 50 mV/s; eletrólito gel 3 M KCl.

A escolha do potencial de polarização contínua é específica de cada sensor construído conforme os ensaios com a mudança da espessura da membrana e o diâmetro do catodo. O potencial de polarização deve representar o potencial médio da RCLD, onde há relações lineares entre a concentração de OD e corrente, e a temperatura e corrente, além de ser mais imune a derivação dos circuitos eletrônicos. Mesmo com o aumento do potencial de polarização, a corrente catódica permanece constante desde que a temperatura e a concentração OD sejam mantidas, sendo ideal que o sensor OD sempre opere dentro desta região. O potencial, porém não deve aproximar-se do potencial de hidrólise da água, onde ocorre um elevado aumento da corrente. Nos casos dos sensores apresentado nas figuras 5.14 a 5.16, o potencial de -750 mV foi escolhido para a polarização, enquanto que para a figura 5.17 o potencial escolhido foi de -850mV.

A constituição do sensor de OD não somente afeta a RCLD, conforme fora verificado até o momento, mas também o tempo de resposta do sensor. O tempo de resposta está relacionado com a área de superfície do catodo e o processo de difusão do gás através da membrana (espessura

e permeabilidade). Verifica-se que a alteração da concentração do eletrólito também afeta o tempo de resposta, como pode ser visto na figura 5.18.

Figura 5.18: Tempo de resposta (t_s) do sensor OD com membrana FEP 12,5µm de espessura em função da concentração do eletrólito KCl. Temperatura: $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$; catodo de ouro: $\varnothing$ 0,4 mm; varredura: 50 mV/s.

Valores de tempo de resposta (t_s) foram calculados para o tempo de resposta de 90% da leitura final do sensor. Para realizar este experimento, o sensor apresentando leitura estável em meio aerado com nitrogênio, segundo a figura 5.18, é trocado rapidamente para um meio aerado com ar (40 s). O experimento mostrou que sensores de OD com eletrólito de baixa concentração, alcançaram a corrente no estado estacionário em menor tempo.

5.1.5 Sensor com PDMS

Utilizou-se o polímero PDMS, Sylgard® 184 fabricado pela Dow Corning®, como membrana para o sensor oxigênio dissolvido, conforme se observa na figura 5.19. Sua alta permeabilidade ao oxigênio permitiu a obtenção de uma membrana espessa (aproximadamente 2 mm), aumentando sua resistência física quando comparada com a membrana FEP que tradicionalmente é empregada em sensores comerciais (em média com 25 µm de espessura). O PDMS também pode ser usado como material de invólucro, acondicionando o eletrólito e protegendo as trilhas e contatos da

vitrocerâmica, customizando a área e o volume do material sensível em contato com a amostra.

Figura 5.19: Sensor de OD em substrato LTCC com invólucro em PDMS funcionando como membrana.

O PDMS permite que sua construção seja feita por camadas de cura, aderindo facilmente sobre a camada curada em fase anterior. Desta forma, possibilita a construção de distintas formas tridimensionais, curando peças distintas em moldes customizados para posterior agregação. A figura 5.20 apresenta as etapas de construção do invólucro mostrado na figura 5.19.

Figura 5.20: Etapas de construção do invólucro em PDMS.

Os moldes foram usinados em acrílico com auxílio de um CNC, de acordo com um *layout* personalizado em CAD. Neste exemplo, dois moldes foram construídos: base e membrana. O PDMS após ser misturado com seu agente de cura na proporção 10:1, preenche o volume do molde base figura 5.20(a). Após o processo de cura em estufa a 70°C durante uma hora, deve-se tomar o cuidado de evitar a permanência de bolhas no silicone após a cura, conforme mostra a figura 5.19. Acondiciona o sensor em LTCC sobre a primeira camada de PDMS curada, figura 5.20(b). O segundo molde é preenchido novamente com PDMS, figura 5.20(c). Após o segundo processo de cura, já se obtém o sensor com invólucro em PDMS. As etapas (e) e (f) da figura 5.20 necessitam de maiores cuidados para o sucesso de construção do sensor. Nestas etapas o eletrólito será acondicionado sobre área de eletrodos com a ajuda de uma seringa. Não poderá ocorrer a formação de bolhas e a camada de eletrólito não poderá ficar demasiadamente espessa, prejudicando a resposta do sensor. A etapa final é a selagem do furo por onde entrou o eletrólito através de um epóxi de cura rápida. Uma terceira camada de PDMS pode ser utilizada para

proteção deste epóxi, porém a cura dever ser feita em temperatura ambiente, pois o sensor nesta fase acondiciona o eletrólito, e este não pode estar sujeito a temperaturas elevadas que prejudiquem a constituição do eletrólito. Quanto à apresentação física do eletrólito, não haveria a necessidade de se apresentar na forma de um gel. Porém esta foi escolhida para facilitar seu acondicionamento sobre a área de união entre os eletrodos. O capítulo 5.1.6 apresentará o resultado experimental de um sensor OD com membrana PDMS submetido a um longo período de monitoramento contínuo.

5.1.6 Resposta e tempo de vida dos sensores

Nesta seção, foram ensaiados os sensores apresentados nos capítulos 5.1.4 e 5.1.5, utilizando membranas FEP e PDMS respectivamente, porém com concentrações menores para o eletrólito. Submetendo-os a um longo período de monitoramento contínuo para a avaliação da durabilidade dos sensores experimentais e seu erro em relação a um eletrodo de bulbo comercial galvânico (WTW 197).

A figura 5.21, apresenta o comportamento durante as primeiras 50 horas de polarização de dois sensores OD em substrato de LTCC acompanhados pela leitura de um sensor comercial que forneceu a concentração do oxigênio e a temperatura durante o ensaio. Ambos sensores LTCC possuíam membrana PTFE de 25 μm de espessura, eletrólito 0,3M KCl, dissolvido em gel Aristoflex[®]. A membrana foi presa com o auxílio de suporte acrílico e anel de vedação, para a manutenção do eletrólito sobre os eletrodos. Os sensores possuíam o *layout* apresentado na figura 5.11(b), diferenciando-se o sensor 1 com catodo em prata e o sensor 2 com catodo em ouro (ambos com área aproximada de 1,23 mm² para o catodo). Os sensores foram monitorados no arranjo experimental detalhado na seção 4.1.3, em um reservatório com água de torneira sem controle de temperatura. O gráfico apresenta a leitura do sensor comercial para os ciclos de aeração e desaeração. O instrumento forneceu a leitura do índice de saturação do oxigênio (%) com compensação automática de temperatura em função da calibração. As respostas em corrente (μA),

apresentadas pelos sensores experimentais não foram compensados por temperatura para permitirem uma melhor compreensão do comportamento da corrente no sensor.

Figura 5.21: Gráfico de resposta para primeiras 50 horas de monitoramento contínuo de dois sensores LTCC acompanhados pelo sensor comercial (OD e temperatura), membrana PTFE 25 μm presa com suporte acrílico, eletrólito 0,3M KCl dissolvido em gel Aristoflex®, sensor 1 (catodo prata) e sensor 2 (catodo de ouro) Acatodo $\approx 1,23 \text{ mm}^2$.

O gráfico da figura 5.21, mostra que o comportamento inicial dos sensores teve boa resposta em relação ao sensor galvânico comercial WTW 197 considerando que os dados coletados para os sensores experimentais não sofreram nenhum processo de filtragem, compensação por temperatura e calibração. A resposta dos sensores pode ser aceitável para uma aplicação de monitoramento de águas produtivas, desde que o sistema de medição tenha ciclos de calibração durante sua operação. O sensor 1 apresentou deriva de 3,24 %/dia, enquanto que o sensor 2 apresentou deriva igual a 5,1 %/dia para valores analisados entre 20 e 40 horas após o início de monitoramento.

Analisando-se os dados deste monitoramento no intervalo entre 40 e 50 horas, após o início do monitoramento. Através da regressão dos dados neste período, determinou-se a equação linear que representa a calibração do sensor neste período para o sensor 1, figura 5.22(a) e para o sensor 2, figura 5.22 (b). Verificou-se que os coeficientes de correlação

para ambos os sensores foram muito próximos ($r^2=0,9912$ para sensor 1 e $r^2=0,9931$ para sensor 2). A figura 5.22 (c) apresenta os valores calculados para OD em % de concentração neste intervalo para ambos os sensores.

Figura 5.22: Dados retirados da figura 5.21 para a determinação das equações de calibração para os sensores experimentais em LTCC: (a) eq. de calibração para o sensor 1, (b) eq. de calibração para o sensor 2, (c) comparação entre as concentrações determinadas e o sensor galvânico.

O limite de detecção, para um determinado método, é dado pela equação:

$$LD = 3 \frac{S}{B} \quad (5.2)$$

onde S é desvio padrão calculado para 10 medidas da amostra em branco ($OD=0\%$), e B é o coeficiente angular da equação que descreve a curva analítica (Triques, 1996). Apesar da não disponibilidade de dados dos sensores na

condição de amostra desaerada (0% OD), os desvios padrões foram encontrados através de 10 amostras com menor leitura. Os respectivos limites de detecção desta forma estabelecida foram 0,78% e 0,98% para os sensores 1 e 2.

A figura 5.23 resume o comportamento de operação contínua de nossos sensores LTCC com membrana PTFE ao longo de 4 meses. Os pontos plotados no gráfico foram tomados a cada 24 horas de monitoramento contínuo dos sensores. Cada ponto representa a leitura dos sensores durante o período de aeração da água, ou seja, o oxigênio deveria estar próximo ao nível de saturação para a temperatura naquele dia em relação ao sensor comercial.

Figura 5.23: Resposta dos sensores LTCC e OD e sensor comercial a uma condição de saturação do OD. Pontos com intervalo de 24 horas. Membrana PTFE 25 μm presa com suporte acrílico, eletrólito 0,3M KCl dissolvido em gel Aristoflex[®], sensor 1 (catodo prata) e sensor 2 (catodo de ouro) $A_{\text{catodo}} \approx 1,23 \text{ mm}^2$.

Considerando que ambos os sensores possuíam o mesmo eletrólito (KCl 0,3 M diluído em gel Aristoflex[®]) e a mesma área para o catodo, o sensor 2 apresentou maior magnitude de resposta de corrente, porém sua durabilidade foi um pouco menor (3,5 meses) em relação ao sensor com catodo em prata (4 meses). A durabilidade pode ter sido afetada por pequenas diferenças não identificadas na construção dos sensores, e

também pode ser explicada pela maior corrente envolvida na resposta do sensor 2.

A constituição do eletrólito também foi afetada, possivelmente pela redução do oxigênio sobre o catodo e por impurezas que podem ter entrado na célula. A figura 5.24 mostra o estado final para o sensor 1 (figura 5.24a) e para o sensor 2 (figura 5.24b) onde é nítida a decomposição do eletrólito em gel anteriormente transparente em ambos os sensores.

Figura 5.24: Aparência dos sensores em LTCC+PTFE mostrando a deterioração do eletrólito em gel. (a) sensor 1 (catodo prata) após o monitoramento por 4 meses, (b) sensor 2 (catodo de ouro) após o monitoramento por 3,5 meses.

Da mesma forma, é apresentado na figura 5.25 o resultado do uso do sensor PDMS por um longo período de monitoramento contínuo. A construção do sensor OD em LTCC utilizando o polímero PDMS como membrana e invólucro foi detalhada na seção 5.1.4. Os eletrodos foram serigrafados sobre o mesmo plano da vitrocerâmica, com catodo em ouro e área aproximada de $0,17 \text{ mm}^2$. O eletrólito injetado posterior à cura do PDMS sobre o sensor foi composto 0,05 M de KCl dissolvido em uma mistura de carbopol e PVP. A espessura da membrana final formada com o material PDMS foi de aproximadamente 2,5 mm.

O gráfico da figura 5.25 mostra as primeiras 60 horas de monitoramento do sensor com PDMS. Nota-se na figura que o sensor não respondeu nas primeiras horas de polarização, devido à má disposição do eletrólito sobre os sensores, ou seja, o gel não estava unindo os dois eletrodos e servindo como eletrólito de suporte para a redução do oxigênio

no catodo. Após uma interferência manual sobre a superfície da membrana, as 50 horas seguintes mostram que o sensor respondeu à variação de concentração do oxigênio acompanhando a resposta dada pelo sensor galvânico.

Figura 5.25: Gráfico de resposta para primeiras 60 horas de monitoramento contínuo do sensor com PDMS, eletrólito 0,05 M KCl dissolvido em gel a base de carbopol, $A_{\text{catodo}} \approx 0,17 \text{ mm}^2$.

Para a determinação do deriva do sensor escolheu-se o período entre 25 e 50 horas. Embora neste período a concentração apresentasse decaimento de $5,3\% \text{ OD dia}^{-1}$ segundo o sensor galvânico, a resposta dada pelo sensor com PDMS apresentou um deriva de $21\% \text{ OD dia}^{-1}$ para o mesmo período. A figura 5.26 (a), apresenta a determinação da equação linear que define a calibração do sensor para o período entre 20 e 26 horas após o início do comportamento do sensor PDMS e o respectivo coeficiente de correlação $r^2=0,9894$ indica a linearidade do sensor. O limite de detecção estimado através de 10 amostras com menor leitura para este sensor foi de $0,86\%$. A resposta da equação determinada para o sensor, é apresentada simultaneamente à leitura realizada pelo sensor comercial, figura 5.26 (b).

Figura 5.26: Detalhe da resposta do sensor PDMS após 20 horas de operação.

Apesar da resposta do sensor com membrana PDMS tenha apresentado uma deriva elevada, o sensor teve um tempo de vida de aproximadamente 2,5 meses, conforme mostra a figura 5.27 que resume seu comportamento durante este período. Os pontos foram tomados a cada 24 horas de monitoramento contínuo do sensor sob condições de saturação do oxigênio.

Figura 5.27: Resposta sensor com PDMS em relação ao sensor galvânico a uma condição de saturação do OD. Pontos com intervalo de 24 horas, eletrólito 0,05 M KCl dissolvido em gel a base de carbopol, $A_{\text{catodo}} \approx 0,17 \text{ mm}^2$.

Além da degradação do eletrólito, ocorreu uma degradação na superfície metálica dos eletrodos, tanto para o eletrodo de referência como também na superfície do catodo, possivelmente provocada pela maior densidade de corrente no catodo em relação ao experimento utilizando membranas FEP. A figura 5.28 apresenta os estados inicial e final do sensor com PDMS e o estado de deterioração do eletrólito após 2,5 meses de funcionamento contínuo.

(a)

(b)

Figura 5.28: (a) estado inicial e (b) estado final do sensor com PDMS após 2,5 meses de operação contínua.

A membrana também apresentou uma deterioração, sendo facilmente rompida quando esticada, após permanecer pouco mais de 2 meses imersa em água de torneira. Como o sensor permaneceu protegido dos raios solares durante este período, não sofreu a ação de raios UV que certamente reduziriam o tempo de vida da membrana. Isso contrasta o senso comum sobre membranas FEP, mencionadas como resistentes e de longa durabilidade a intempéries do tempo.

Não foram encontrados trabalhos publicados, citando a utilização da vitrocerâmica LTCC como substrato em sensores de OD. Dentre os trabalhos publicados semelhantes a este desenvolvimento, destaca-se WU et al., 2005 que utilizou substrato de vidro, construção dos eletrodos utilizando impacto de íons (*sputtering*) e cuja membrana PDMS foi fixada ao substrato após tratamento por plasma de oxigênio. Mesmo utilizando processos tecnológicos de alto custo, o tempo de vida dos sensores foi limitado em 60 horas.

Com relação à redução de durabilidade por deposição sobre o catodo em função da polarização contínua em potencial fixo negativo (que ocasiona a redução de componentes sobre mesmo) verificou-se que o efeito foi favorecido pelo uso dos eletrodos de referência construídos com a pasta AgPd sobre o substrato LTCC e submetido ao processo de eletrodeposição.

Tomando-se um sensor comercial polarográfico modelo DO 080510 da marca Orion[®], apresentado na figura 5.29. Neste modelo, o anodo não é constituído por um eletrodo de prata recoberto por uma camada Ag/AgCl, mas tão somente por um eletrodo de prata. Este sensor foi submetido às condições equivalente aquelas empregadas nos ensaios dos sensores planares desenvolvidos neste trabalho. Polarizado com uma tensão de -800mV no catodo, utilizando-se eletrólito 3M KCl dissolvido em gel agar-agar, e membrana original do fornecedor. Fixou-se o sensor com o auxílio de um suporte, submetendo à condição de amostra saturada de oxigênio.

Figura 5.29: Detalhe do sensor comercial polarográfico modelo DO 080510, marca Orion® com anodo em prata.

Neste ensaio, verificou-se que a deposição sobre o catodo ocorreu quando foi ampliada a distância entre o catodo e a membrana. A constituição do eletrólito na forma de gel e o fato da sonda permanecer estática durante o período ensaiado também colaboram para este efeito de deposição. A figura 5.30 apresenta uma seqüência de desenvolvimento da deposição ao longo do tempo sobre o catodo. A progressão desse depósito ocorreu de maneira semelhante aos ensaios com os sensores experimentais no formato planar. A progressão desse depósito inicia-se a partir das bordas laterais do catodo, sendo que um progressivo aumento da corrente catódica em função do aumento da área do catodo é verificado até a formação de um curto-circuito entre os eletrodos. Portanto, descartou-se a possibilidade do depósito estar relacionado à degradação da camada $AgCl$ do eletrodo de referência, e sim estar relacionado à redução dos íons prata do eletrólito sobre o catodo. Sendo comprovado que a durabilidade do sensor esteve em função do tipo de arranjo dos sensores, como mencionado na seção 2.3.5. A dificuldade de construir o sensor com mínima distância entre a membrana e catodo foi a chave para a maior durabilidade de alguns dos sensores construídos ao longo deste trabalho de doutoramento.

Figura 5.30: Sequência ilustrando a formação de um depósito sobre o catodo de em um sensor comercial (a) início da polarização, (b) 7 horas de polarização contínua e (c) 17 horas de polarização contínua.

A patente (KUYPERS; STEETHS, 1991) sugere a construção de um arranjo de três eletrodos para a constituição de um sensor OD de forma planar. Construindo o sensor com dimensões reduzidas utilizando técnicas litográficas, a patente sugere que as correntes envolvidas seriam reduzidas significavelmente e que a configuração de três eletrodos aumenta a durabilidade do sensor. A configuração de três eletrodos é sugerida comumente para a manutenção da tensão de referência em célula eletroquímica. Em nossos ensaios verificou-se que para as correntes envolvidas, o papel o eletrodo de referência ($Ag/AgCl$) não comprometeu o potencial de manutenção da polarização no sensor. Porém a presença do anodo de prata colaborou com o depósito. Tal fato é confirmado por Glasspool e Atkinson (1998), onde citam que a causa de um depósito sobre o catodo em seus experimentos teria sido causada pela migração da prata do eletrodo auxiliar composto por prata-paládio.

Realizando-se o experimento utilizando o mesmo sensor comercial da figura 5.29, porém utilizando-o em uma configuração de três eletrodos através da inclusão do eletrodo auxiliar. Tal eletrodo foi composto por um fio de platina fixado internamente ao corpo da capa da membrana. A figura 5.31 ilustra a montagem do eletrodo auxiliar e o circuito de configuração de 3 eletrodos para a célula.

Figura 5.31: Ilustração de montagem do sensor de OD Orion modelo DO 080510 em uma montagem de 3 eletrodos com *eletrodo auxiliar adaptado.

Do ensaio com esta nova configuração, concluiu-se que a presença do eletrodo de prata funcionando como referência/auxiliar colabora com a velocidade do depósito pois no sistema de medição na configuração de 3 eletrodos, o eletrodo de prata funciona somente como potencial de referência para realimentação ligada à entrada de alta impedância do amplificador operacional. O eletrodo não participa do fluxo de corrente de redução sobre o catodo, cujo papel é feito pelo eletrodo auxiliar de platina.

Outra possibilidade de redução do depósito sobre o catodo e conseqüente aumento do tempo de vida do sensor é a utilização de um eletrodo suplementar (eletrodo de guarda) entre o de trabalho e o auxiliar, citado para a minimizar o efeito de difusão lateral sobre o catodo (FENG; PAYNE, 2001) (LAM; ATKINSON, 2002). Desde que este eletrodo seja conectado ao mesmo potencial do catodo, estima-se que a deposição causada pelo fluxo de corrente oriunda do par de eletrodos auxiliar/referência desvia-se para este eletrodo, protegendo e reduzindo este efeito sobre o catodo.

5.1.7 Técnica Pulsada de polarização

A técnica de polarização pulsada foi testada experimentalmente em um dos sensores OD desenvolvidos. Tratou-se da aplicação do potencial de polarização durante um período de tempo muito curto, aproximadamente 200 ms, seguido por intervalo maior, aproximadamente 4 segundos sem a polarização, figura 5.32 (a)(b). Tal técnica é denominada como polarização pulsada (SHORT; SHELL, 1985) ou medida em modo transiente (WANG; LI, 1989). Como principal vantagem de sua

aplicação são citadas a baixa dependência do fluxo da amostra ou a redução dos efeitos da membrana. Como o oxigênio da amostra é consumido na interface com a membrana durante a redução, considera-se que ocorra uma recuperação do oxigênio no intervalo entre os pulsos. Aplicando-se esta técnica no sensor convencional que fora desenvolvido, tomando-se por base o esquema da figura 5.32 (c), o circuito microcontrolado também passou a controlar a aplicação da tensão de polarização. De forma a evitar ruídos em função de uma leitura extremamente curta, empregou-se um circuito de chaves digitais, compondo um circuito sample-hold.

Figura 5.32: (a)(b) Ilustração da utilização da técnica de polarização pulsada em um sensor OD, (c) diagrama do circuito experimental para polarização pulsada e leitura *sample-hold*.

A figura 5.33 apresenta a resposta do sensor convencional com a aplicação de polarização pulsada em dois pontos de leitura durante a polarização. *Pulse 1* representa a leitura realizada 100 ms após o chaveamento, e *Pulse 2* representa a leitura realizada 150 ms após o

chaveamento. Os ciclos de aeração e desaeração foram acompanhados pela leitura do oxímetro comercial WTW.

Embora o sensor tenha respondido às variações da concentração de OD, a leitura apresentada mostrou-se ruidosa, mesmo utilizando-se a técnica captura e manutenção (*sample-hold*). Analisando o circuito de um sensor comercial que utiliza a técnica pulsada, YSI 600R, figura 5.34, verificou-se que a leitura é feita através de um circuito mais sofisticado, que integra a corrente durante o pulso. Quanto a vantagem de insensibilidade do sensor ao fluxo da amostra, observou-se que houve uma pequena melhora neste sentido porém não foi possível mensurar o valor da redução de fluxo necessário para o sensor. Por outro lado verificou-se que o uso desta técnica apresenta uma grande desvantagem se fosse empregada nos sensores planares deste trabalho, pois o catodo está sujeito a períodos de altas correntes repetidas vezes devido ao transporte de difusão, conforme mencionado na seção 2.2, o que resultariam na obstrução do catodo por depósito fruto da redução do OD em um menor intervalo de tempo comparativamente a uma polarização contínua. Sendo assim, o sensor necessitaria de um polimento, inexecutável em sensores planares. Analisando o sensor YSI com OD pulsado, figura 5.34, verifica-se a utilização de um fino catodo, com a intenção de reduzir as correntes envolvidas. O fabricante recomenda o uso de uma lixa para a limpeza quando este catodo está escurecido. Os ensaios apontaram ainda que mesmo com uma aplicação de um pulso inverso após o pulso de polarização, não foi suficiente para diminuir o efeito indesejável resultante da redução do oxigênio.

Figura 5.33: Gráfico dos dados de leitura pulsada sobre o sensor convencional: pulse 1-leitura em 100ms, pulse 2- leitura em 200ms após polarização.

Figura 5.34: Detalhe do sensor OD na sonda Multi-sensor modelo YSI 600R que utiliza a técnica pulsada para OD.

5.1.8 Sensor Híbrido

Para que o sensor de oxigênio dissolvido possa trabalhar com correntes muito pequenas, quando se reduz a área de catodo ou a espessura da membrana, acrescentou-se sobre o mesmo substrato do sensor um circuito eletrônico para amplificação, figura 5.35.

Figura 5.35: Circuito Híbrido sensor + amplificador sobre mesmo substrato.

Tal circuito próximo ao sensor de oxigênio, reduz o nível de ruído gerado pelo cabo até o sistema de medida. Este acréscimo ao mesmo substrato é simples, uma vez que a tela usada para impressão dos eletrodos pode ser utilizada para serigrafar as trilhas e contatos dos componentes em SMD. Embora se tenha implementado apenas o conversor de corrente/tensão, pode-se acrescentar sobre o mesmo substrato todo o circuito apresentado no esquema da figura 4.2, que incluiria a polarização, circuitos AD, e o microcontrolador. Assim tem-se a possibilidade de uso da técnica LTCC para a construção de um sensor com a eletrônica embarcada. Esta montagem completa, porém, não foi realizada pois a metodologia de fixação da membrana ao sensor não havia sido definida.

5.2 Ensaio com sensor óptico

O estudo da técnica de medição do OD por método óptico foi iniciado a partir da imobilização do indicador Ru(dpp) em duas formas: filme sol-gel e polímero PDMS. Encontraram-se os comprimentos de onda para emissão e detecção da

fluorescência. Os sensores ópticos foram submetidos a testes de detecção no ambiente atmosférico e em meio aquoso. Verificou-se também a linearidade, sensibilidade e a interferência da temperatura e salinidade destes sensores em meio aquoso.

5.2.1 Obtenção e características dos filmes sensíveis

A figura 5.36 ilustra as duas formas em que o indicador foi imobilizado. O filme obtido da técnica sol-gel foi depositado sobre um substrato de quartzo. O tom alaranjado característico do indicador é visivelmente apresentado pelo filme obtido. Durante o processo de hidrólise e secagem do filme, a mistura apresentou áreas heterogêneas, figura 5.36(a).

(a)

(b)

Figura 5.36: Imobilização do indicador Ru(dpp) para detecção do OD em duas formas: (a) filme sol-gel e (b) polímero PDMS.

A adição do polímero PDMS ao mesmo composto usado para a confecção do filme sol-gel, também apresentou heterogeneidade na imobilização obtida, porém proporcionou um elemento sensível ao OD com propriedades complementares (DRAAIJER, 2003). A figura 5.36 (b) apresenta a membrana PDMS impregnada com indicador Ru(dpp) disposta sobre o dispositivo construído para a excitação e detecção da fluorescência. A transparência do silicone exerce também o papel de um guia de onda (CHANG-YEN; GALE, 2003) para a fonte de excitação.

As figuras 5.37(a) e 5.37(c) ilustram a presença do indicador impregnado no filme sol-gel e na membrana polimérica, respectivamente. Quando iluminado com luz branca, a presença do indicador na mistura heterogênea é detectada através de áreas em tom alaranjado. Ao ser iluminado com a tonalidade de excitação (azul), foi possível acentuar sua presença indicando áreas com maior concentração do indicador. O tom vermelho revela a emissão do indicador presente no filme sol-gel e na membrana polimérica, respectivamente, conforme se observa nas figuras 5.37(b) e (d).

Figura 5.37: Aparência do indicador luminescente nas duas formas de imolização: (a) filme sol-gel e (c) membrana PDMS iluminados com luz branca; (b) filme sol-gel e (d) membrana PDMS iluminados com a fonte de excitação na cor azul.

Embora não fora obtido um filme sol-gel ou membrana homogêneos na presença do indicador Ru(dpp), a obtenção de resultados através de elementos com esta característica, apresentados na bibliografia (BASU, 2007) (XIONGI; CHOI; CHOI, 2006) (PAYRA; DUTTA, 2003), motivou a continuação do trabalho experimental desta técnica.

Os espectros de absorção para os filmes sensibilizantes preparados com complexo Ru(dpp) são mostrados na figura 5.38. Os espectros dos filmes foram determinados em condições normais do ar atmosférico. Portanto, nesta condição, o indicador esteve sob condições de supressão da fluorescência (100% de oxigênio), justificando o pequeno pico de absorção representado pelas curvas de absorção dos filmes ensaiados. Não se distingui na figura 5.38, quais são as amostras ensaiadas compostas por imobilizações em membrana polimérica (PDMS) ou em sol-gel. Todas as amostras apresentaram o pico de absorção próximo ao comprimento de 455 nm indicado pelo fabricante (FLUKA, 2007). Este pico de absorção apontou o comprimento de onda escolhido para a fonte de excitação (LED).

Figura 5.38: Espectro de absorção para diversas amostras preparadas com rutênio. Amostras de 1 à 4 em filme sol-gel e amostra 5 em silicone PDMS. T=28°C. Branco= Ar. Caminho óptico=1cm.

Os espectros de emissão da fonte de excitação e do indicador impregnado em uma membrana polimérica ou em um filme sol gel, são apresentados na figura 5.39. Embora, o indicador imobilizado através da técnica sol-gel tenha apresentado maior rendimento quântico em relação a membrana, a obtenção do indicador imobilizado em um polímero apresenta como vantagem a disponibilidade de um elemento flexível que facilita sua reposição no sistema óptico de detecção. Outras vantagens também ficaram evidentes para esta forma durante apresentação dos resultados. O pico de emissão do indicador em ambas as formas foi de 590 nm.

Figura 5.39: Emissão espectral do indicador imobilizado em membrana PDMS e em sol-gel utilizando um led de excitação com pico de 455 nm.

5.2.2 Resposta dos sensores a gases

Os ensaios experimentais para a construção do sensor OD óptico, iniciaram-se com a imobilização do indicador em um filme sol-gel, usando ar ou nitrogênio como ambiente a ser medido. A figura 5.40 apresenta a resposta da intensidade de emissão fluorescente do filme captada pelo fotodiodo. Optou-se pela medição em intensidade devido a simplificação do circuito exigido. Os fotodiodos utilizados também não possuíam características para a detecção do tempo de decaimento da emissão fluorescente, devido à baixa velocidade de resposta. A medição de saída do fotodiodo foi realizada através de uma placa microcontroladora possuindo um conversor de AD de 12 bits. Desta forma, construí-se um sistema completo e independente para a medição do oxigênio dissolvido utilizando a técnica fluorescente através da intensidade.

A figura 5.40 apresenta um sensor para gás oxigênio com boa repetibilidade, reversibilidade e relação sinal ruído. O ambiente com injeção do gás N_2 cria uma atmosfera com ausência do supressor (O_2) para o indicador luminescente. Por isso, a resposta do fotodiodo apresentou o valor de saída em nível alto nesta condição. Tal ensaio verificou a resposta do sensor à variação de concentração do oxigênio no ambiente, porém também se notou que ao longo do tempo em função da variação de umidade no ambiente, a resposta do sensor não

fora constante. Este efeito da umidade sobre o filme será analisado nos ensaios realizados com o sensor imerso em água.

Figura 5.40: Gráfico de resposta do sensor OD óptico com filme sol-gel em ambiente gasoso quando submetido a ambiente com alternância de gás N_2 e Ar em pressão atmosférica e temperatura 27°C .

Através da média de duas concentrações estimadas no ensaio da figura 5.40 (0% e 21% de oxigênio no ar atmosférico), determinou-se o gráfico Stern-Volmer apresentado na figura 5.41 sendo calculados a constante $K_{SV}=0,0027187\ \%^{-1}$ e 0,12% para o limite de detecção do gás para este filme.

Figura 5.41: Gráfico Stern-Volmer para o sensor com filme sol-gel em pressão atmosférica, temperatura 27°C .

5.2.3 Resposta dos sensores em meio aquoso

Utilizando-se um arranjo experimental semelhante ao apresentado na seção 4.1.3, porém, as condições experimentais de temperatura foram controladas com um equipamento de banho térmico da marca Julabo®. Realizaram-se os experimentos com sensores ópticos imersos continuamente em água de torneira. A alternância dos gases N_2 e ar foi controlada da placa microcontroladora desenvolvida.

5.2.3.1 Linearidade

A figura 5.42 mostra a resposta do sensor óptico com filme sol-gel em meio aquoso com oxigenação controlada através da injeção de ar e $N_{2(gás)}$. O gráfico também apresenta a leitura realizada com um sensor comercial. Nota-se a reversibilidade do sensor óptico, seu grau de reprodutibilidade, com taxa aceitável para a relação sinal ruído em função da eletrônica empregada, figura 5.42a. Em tal experimento verificou-se que a intensidade de fluorescência do filme, mensurada através do fotodiodo não fora linear em relação à concentração do supressor $[O_2]$, figura 5.42b.

Figura 5.42. Resposta de intensidade da fluorescência do sensor óptico em meio aquoso comparada com o sensor comercial do tipo galvânico. (a) resposta em função do tempo, (b) resposta do sensor óptico versus OD galvânico incluindo a regressão linear. Temperatura constante: $25 \pm 0,2^\circ C$.

A resposta do sensor óptico fornecida pela intensidade ou tempo de decaimento da fluorescência necessita de um algoritmo para sua relação com a

concentração do oxigênio no meio. Basicamente a relação pode ser expressa pela equação Stern-Volmer (3.1). Além desta relação apresentada na seção 3.4, escolheu-se as equações (3.10), (3.12) e (3.13) para linearizar as respostas dos sensores em alguns ensaios que serão descritos nos capítulos seguintes, onde serão discutidos as aplicações dos modelos de linearização e os resultados obtidos.

5.2.3.2 Experimento com sensor de filme sol-gel

A figura 5.43 apresenta as primeiras 100 horas de operação para o sensor óptico com filme sol-gel. As primeiras 50 horas apontam uma acentuada queda da fluorescência do filme, cerca de 3% ao dia no valor tensão de resposta do sensor óptico tanto para a ausência (I_0) como para a saturação do oxigênio. Tal queda é explicada por uma variação da temperatura inicial do experimento de $27,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$ para $28,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$, e também por uma estabilização de umidade no próprio filme sol-gel. Após este período a deriva foi reduzida para $0,7\% \text{ dia}^{-1}$ e $0,3\% \text{ dia}^{-1}$, respectivamente para a tensão na ausência (I_0) e presença do supressor. Neste período a temperatura do banho permaneceu estabilizada em $28,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Figura 5.43 : Sensor óptico imobilizado em filme sol-gel, resposta para primeiras 100 horas em meio aquoso quando sujeito a alternância de injeção dos gases O_2 e N_2 .

A figura 5.44 apresenta em detalhe, o período entre 94 e 99 horas para os dados apresentados na figura 5.43, incluindo a leitura realizada pelo sensor comercial. Nota-se um atraso maior para o tempo de resposta do filme sol-gel no meio aquoso em relação ao ensaio com gás. Este aumento no tempo de resposta está relacionado com a taxa significativamente menor de difusividade de espécies no filme sol-gel em relação a massa da água comparado à fase gasosa (WATKINS et al., 1998).

Figura 5.44: Resposta do sensor óptico com imobilização em filme sol-gel e do sensor comercial imersos em água de torneira após 94 horas de operação; temperatura= $28,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Determinou-se o desempenho do sensor óptico com filme sol-gel em relação ao método com sensor galvânico, empregando-se para a calibração do sensor óptico alguns dos métodos de linearização. A primeira tentativa de linearização da resposta do sensor OD óptico segundo alguns autores, pode ser resumida na utilização da equação $I_0/I = 1 + K_{SV}[O_2]$, para a determinação da constante de Stern-Volmer. A regressão Stern-Volmer é apresentada na figura 5.45 empregando-se essa equação.

Figura 5.45: Gráfico Stern-Volmer dos dados apresentados na figura 5.44. $K_{SV} = 0,00255\%^{-1}$, $r^2=0,9676$, temperatura de $28,4\pm0,2^\circ\text{C}$.

A figura 5.46 apresenta a resposta do sensor ajustada com as equações de aproximação (3.1) e (3.10).

Figura 5.46: Resposta do sensor óptico imobilizado em filme sol-gel ajustada com as equações de linearização da resposta do sensor óptico (3.1) e (3.10) em relação ao sensor comercial imersos em água, temperatura= $28,4\pm0,2^\circ\text{C}$.

A figura 5.47 apresenta a resposta do sensor ajustada com as equações de linearização da resposta (3.12) e (3.13).

Figura 5.47: Resposta do sensor óptico imobilizado em filme sol-gel ajustada com as equações de linearização da resposta do sensor óptico (3.12) e (3.13) em relação ao sensor comercial imersos em água, temperatura= $28,4 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

A figura 5.48 apresenta a resposta ajustada do sensor para cada equação de linearização em relação à resposta fornecida pelo sensor galvânico e a reta ideal de linearização. Conforme observado através dos gráficos o uso da equação (3.13) apresentou melhor aproximação dos dados, pois a equação é baseada em um polinômio de segundo grau. A equação (3.12) que descreve a resposta do sensor através de uma curva logarítmica também apresentou uma boa aproximação. O método consituído da equação (3.1) trata-se de uma equação de emprego simples na prática, sendo recomendada em relação ao uso da equação (3.10).

Figura 5.48: Resposta do oxigênio calculado através das equações (3.1)(3.10)(3.12)(3.13) e a resposta ideal para o sensor óptico imobilizado em filme sol-gel em relação a resposta do sensor comercial. Experimento em água de torneira após 94 horas de operação, temperatura= $28,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

A tabela 5.2.1 apresenta a correlação dos dados para as equações de linearização usadas e o respectivo limite de detecção. Embora a equação (3.10) tenha apresentado o mesmo valor para correlação e possuir a vantagem de seu método não exigir a determinação do I_0 (intensidade na ausência de O_2), esta linearização apresentou valores negativos para o OD.

Tabela 5.2.1: Coeficiente de correlação para os dados apresentados na figura 5.45.

Método	(3.1)	(3.10)	(3.12)	(3.13)
Correlação (r^2)	0,967604	0,967604	0,974961	0,99306
Limite de Detecção	1,326% $0,10 \text{ mgL}^{-1}$	1,328% $0,10 \text{ mgL}^{-1}$	1,174% $0,09 \text{ mgL}^{-1}$	0,320% $0,025 \text{ mgL}^{-1}$

A figura 5.45 ilustra que a regressão Stern-Volmer apresentou uma reta de linearidade com muitos pontos dispersos. Uma proposta para maior precisão de resposta do sensor, representa a divisão de faixas de leitura para a obtenção da regressão. A figura 5.49 apresenta duas faixas onde foi realizada a regressão. Para faixa entre 0 e 20 % encontrou-se a constante $K_{SV(0-20\%)} = 0,0046\%^{-1}$ com linearidade

dada pela correlação $r^2 = 0,99207$. Comparando-se com a determinação obtida anteriormente ($K_{SV} = 0,00255\%^{-1}$, $r^2 = 0,9676$), o aumento na constante Stern-Volmer representa um menor limite de detecção e maior sensibilidade no método de determinação do OD. Porém o resultado da regressão para a faixa de calibração acima de 20% de OD apresentou $K_{SV(20-100\%)} = 0,00185\%^{-1}$ e $r^2 = 0,95027$, ou seja, a linearização utilizando esta constante apresentaria baixa sensibilidade e maior dispersão dos dados.

Figura 5.49: Gráfico Stern-Volmer dos dados apresentados na figura 5.44. $K_{SV(0-20\%)} = 0,0046\%^{-1}$ com $r^2 = 0,99207$, $K_{SV(20-100\%)} = 0,00185\%^{-1}$ com $r^2 = 0,95027$, temperatura de $28,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Utilizou-se somente a faixa de leitura entre 0 % e 20% OD para calibração do sensor óptico. A figura 5.50 apresenta a nova resposta ajustada do sensor para cada equação de linearização em relação à resposta fornecida pelo sensor galvânico e a reta ideal de linearização. Conforme se observa através dos gráficos, todas as linearizações empregadas apresentaram melhor aproximação dos dados em relação a linearização com a faixa de leitura de 0 a 100% realizada anteriormente.

Figura 5.50: Resposta do oxigênio calculado somente para a faixa entre 0% e 20% do OD através das equações (3.1)(3.10)(3.12)(3.13) e a resposta ideal para o sensor óptico imobilizado em filme sol-gel em relação a resposta do sensor comercial. Experimento em água de torneira após 94 horas de operação, temperatura= $28,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

A tabela 5.2.2 apresenta a nova correlação dos dados para as equações de linearização usadas e o respectivo limite de detecção para a faixa de leitura de baixa concentração do OD. Os dados provam que para a regressão Stern-Volmer realizada para uma faixa linear de leitura neste ensaio (0-20% OD), as equações de linearização praticamente apresentaram a mesma linearidade e limite de detecção. Desta forma, a escolha de um dos métodos de linearização nestas condições levará em conta somente a complexidade de realização de cada método. Nesta condição comprovou-se que o método empregando a equação de linearização (3.10) apresentou vantagem sobre outros métodos em função de não exigir a determinação precisa do I_0 (intensidade na ausência de O_2).

Tabela 5.2.2: Coeficiente de correlação para os dados apresentados na figura 5.45.

Método	(3.1)	(3.10)	(3.12)	(3.13)
Correlação (r^2)	0,99207	0,99207	0,99188	0,99207
Limite de Detecção OD	0,734 % $0,057 \text{ mgL}^{-1}$	0,734 % $0,057 \text{ mgL}^{-1}$	0,707 % $0,055 \text{ mgL}^{-1}$	0,729 % $0,057 \text{ mgL}^{-1}$

Os filmes obtidos pela tecnologia sol-gel podem ser preparados para que a relação de resposta da luminescência em função da concentração do OD se torne mais próxima da linearidade, ou para aperfeiçoar a resposta a uma dada faixa de

medida. A não linearidade do filme, porém, melhora a sensibilidade a baixas concentrações de OD (MCEVOY; MCDONAGH; MACCRAITH, 1997). A sensibilidade do filme é dada principalmente pela porosidade e hidrofobicidade do filme. Ajustados por diversos parâmetros durante sua construção tais como o pH e o processo de secagem do filme (KÖNIG et al., 2005). Embora não fora aprofundado os estudos para a obtenção de um filme sol-gel com propriedades ideais, os resultados experimentais mostram a viabilidade de uso do filme sol-gel para imobilização do indicador luminescente.

5.2.3.3 Experimento com PDMS

A figura 5.51 mostra o período de 100 horas iniciais de operação para o sensor óptico preparado com o complexo de rutênio imobilizado no polímero PDMS, conforme descrito na seção 5.2.1. Embora este experimento tenha sido realizado com uma temperatura estabilizada em $24,8 \pm 0,3$ °C, ocorreu uma resposta flutuante da intensidade fluorescente. Porém esta alteração não ultrapassou a $3\% \text{ dia}^{-1}$ na tensão (mV) apresentada pelo sensor óptico para intensidade fluorescente. Observa-se uma redução da faixa de resposta do indicador imobilizado em PDMS em relação a imobilização em sol-gel, de 185 mV para 135 mV, exigindo uma melhor resolução para o sistema de detecção da intensidade luminescente.

Figura 5.51 : Resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS para as primeiras 100 horas em meio aquoso sujeito a alternância de injeção dos gases O_2 e N_2 . Experimento em água de torneira, temperatura $24,8 \pm 0,3$ °C.

A figura 5.52 apresenta em detalhe o período entre 50 e 60 horas para os dados mostrados na figura 5.51, incluindo a leitura realizada pelo sensor comercial. Nota-se que a resposta apresentada pelo indicador imobilizado em PMDS, não acompanhou o ensaio com alternância dos gases, sendo muito lenta a resposta do polímero, cerca de 2 horas para alcançar o estado estacionário. O experimento fora programado para ciclos de 1 hora de injeção de N_2 e 2 horas de injeção de ar, a resposta do sensor óptico não alcançou o estado estacionário para ausência do supressor, não sendo determinado adequadamente o valor de intensidade I_0 .

Figura 5.52: Resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS e do sensor comercial imersos em água de torneira após 50 horas; temperatura= $24,8 \pm 0,3$ °C.

Determinou-se o desempenho do sensor óptico utilizando uma imobilização em PMDS em relação ao método com sensor galvânico. Repetiu-se os procedimentos para a linearização de resposta do sensor utilizando as equações de linearização. A figura 5.53 apresenta o gráfico Stern-Volmer com a regressão dos dados para obtenção da constante K_{SV} através do coeficiente angular. Para a obtenção deste gráfico, utilizaram-se apenas dois pontos estipulados para a concentração do OD em função da lenta resposta do sensor PDMS, portanto o valor ótimo para o coeficiente de correlação condiz apenas para o reduzido número dados utilizados no gráfico.

Figura 5.53: Gráfico Stern-Volmer de duas regiões de medida apresentadas na figura 5.52. $K_{SV} = 0,00188 \text{ \%}^{-1}$, $r^2 = 0,99525$, temperatura de $24,8 \pm 0,3$ °C.

O valor da constante K_{SV} para o indicador imobilizado em PDMS foi menor em relação ao apresentado pelo indicador imobilizado em sol-gel. Isto caracteriza um menor limite de detecção e maior sensibilidade para o sensor óptico utilizando a imobilização sol-gel. A figura 5.54 apresenta a resposta do sensor ajustada com as equações de linearização do sensor óptico (3.1) e (3.10).

Figura 5.54: Resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS utilizando as equações de linearizações (3.1) e (3.10) em relação ao sensor comercial imersos em água. Temperatura= $24,8 \pm 0,3$ °C.

A figura 5.55 apresenta a resposta do sensor ajustada com as equações de linearização do sensor óptico (3.12) e (3.13).

Figura 5.55: Resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS utilizando as equações (3.12) e (3.13) em relação ao sensor comercial imersos em água. Temperatura= $24,8 \pm 0,3$ °C.

Com relação à resolução de resposta do sensor óptico, tanto nos experimentos com imobilização em sol-gel como em PDMS, analisando os gráficos de linearizações, percebe-se claramente que o método de detecção óptico (luminescente) apresenta maior resolução para as baixas concentrações de OD. Tal fato ocorreu devido a não linearidade na intensidade da fluorescência em função da presença do supressor. No experimento com a imobilização em PDMS, a redução da intensidade apresentada pelo indicador exigiu um conjunto conversor de tensão analógico/digital com maior resolução.

A figura 5.56 apresenta a resposta linearizada do sensor para cada método em relação à resposta fornecida pelo sensor galvânico. A tabela 5.2.3 apresenta a correlação dos dados. A baixa velocidade de resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS, impediu uma determinação de aproximação de sua resposta em relação ao sensor galvânico, devendo ser considerada apenas a resposta dada nos extremos da faixa de medida. O método de aproximação (3.10) apresentou valores negativos para o OD. A estimativa para curva de resposta utilizando as linearizações (3.12) e (3.13) não foi adequada para o sensor de resposta lenta. Analisando o valor apresentado pela correlação e observando as figuras 5.48 e 5.49, o método (3.1), além de simples aplicação, apresentou melhor aproximação para resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS em relação ao sensor galvânico.

Figura 5.56: Resposta do sensor óptico imobilizado em PDMS e do sensor comercial imersos em água de torneira após 50 horas. Temperatura= $24,8 \pm 0,3$ °C.

Tabela 5.2.3: Coeficiente de correlação para os dados apresentados na figura 5.56.

Método	(3.1)	(3.10)	(3.12)	(3.13)
Correlação	0,59339	0,59339	0,57434	0,50792

A resposta do sensor óptico em PDMS poderia ser mais rápida com a imobilização realizada em uma membrana de silicone com espessura reduzida. Porém a adição da solução de preparo do sol-gel impregnado com o indicador Ru(dpp) tornava o processo de cura extremamente lento para uma fina camada, provavelmente em função de uma desativação de seu catalisador na mistura realizada com o precursor de obtenção do processo sol-gel. Na tentativa de obter uma maior concentração do indicador em uma membrana flexível, foi aumentado a porcentagem da solução de preparo do filme sol-gel. As membranas obtidas desse procedimento apresentaram alto rendimento quântico, porém formaram-se áreas heterogêneas com maior concentração com Ru(dpp) no silicone, ocasionando baixa sensibilidade ao oxigênio em função da pobre integração dos materiais no transporte do oxigênio.

5.2.4 Ensaio com variação do fluxo da amostra

A figura 5.57 ilustra um exemplo de insensibilidade à variação do fluxo de amostra para o sensor óptico comparado ao sensor comercial galvânico. Utilizando-se o sensor óptico com imobilização em filme sol-gel, pois o mesmo apresentava menor tempo de resposta a variação da concentração. Para a linearização dos dados foi utilizada a equação (3.1). A variação de intensidade da fluorescência apresentada pelo sensor óptico sol-gel foi imperceptível em relação ao sensor galvânico quando a agitação amostra foi desligada.

Figura 5.57. Teste de fluxo comparando sensor óptico imobilizado em filme sol-gel em relação ao sensor comercial. Temperatura constante: $25 \pm 0,2$ °C.

A alta sensibilidade aliada ao baixo consumo de oxigênio requerido para realizar uma medida, é útil na construção de biosensores. Alguns trabalhos descrevem que sob a membrana sensora podem ser imobilizadas substâncias que responderiam a pequenas alterações na concentração do OD em curto período. Realizando procedimentos de calibração com padrões conhecidos, pode se obter um sensor de resposta estimada para a DBO, que apresente o tempo de resposta reduzido de 5 dias para 5 minutos (CHE et al., 2000)(PREININGER; KLIMANT; WOLFBEIS, 1994). A alta sensibilidade dos sensores ópticos representa um recurso importante para o monitoramento contínuo em campo, pois algas e sujeira afetam a leitura dos sensores tradicionais (célula de Clark). Nesta situação, um bom exemplo de aplicação são as estações de tratamento de efluentes (RAMAMOORTHY; DUTTA; AKBAR, 2003). Alguns estudos de desempenho entre sensores ópticos e tradicionais em campo (JOHNSTON; WILLIAMS, 2005) (ALLIANCE FOR COASTAL TECHNOLOGIES, 2005), citam que os sensores ópticos requerem intervalos maiores entre os procedimentos de limpeza e calibração provocados por obstruções, diminuindo custo de operação e maior confiabilidade do sistema de monitoramento.

5.2.5 Temperatura

Se o sensor óptico pode apresentar menor sensibilidade à variação de fluxo da amostra, o mesmo não ocorre com a variação de temperatura. A figura 5.58 apresenta as respostas do sensor óptico com imobilização em filme sol-gel e PDMS em uma condição de saturação do oxigênio e variação da temperatura. Nota-se um decréscimo linear da intensidade de fluorescência para o aumento da temperatura, e uma menor taxa de variação para a membrana PDMS ($-6\text{mV } ^\circ\text{C}^{-1}$) em relação a imobilização em sol-gel ($-18\text{mV } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Figura 5.58: Gráfico de resposta a variação de temperatura para os sensores ópticos na condição de saturação do oxigênio.

Além da variação da intensidade da fluorescência, a constante Stern-Volmer K_{SV} também varia com a temperatura. Portanto, para um sistema linearizado com a equação (3.1), a inclusão da compensação de temperatura resulta na equação:

$$\frac{I_0(T)}{I} = 1 + K_{SV}(T)[O_2] \quad (5.1).$$

Foram determinadas as equações $I_0(T)$ e $K_{SV}(T)$, utilizando-se o sensor óptico com imobilização em sol-gel. A figura 5.59 apresenta a variação de temperatura e alteração dos ciclos de injeção de gás N₂ e ar. A determinação da

intensidade da fluorescência na ausência do supressor (I_0) é muito importante para a correta determinação de $I_0(T)$ e consequentemente $K_{SV}(T)$.

Figura 5.59: Resposta de intensidade da fluorescência do sensor óptico com imobilização em sol-gel em função da temperatura acompanhado pelo sensor comercial.

A tabela 5.2.4 apresenta os valores para I_0 e K_{SV} calculados para três temperaturas distintas. Esses valores apresentaram variação linearmente dependente com a temperatura onde também se comprovou que o aumento da temperatura reduz a intensidade da fluorescência. As funções $I_0(T)$ e $K_{SV}(T)$ da equação (5.1) foram determinadas para a determinação do OD com compensação de temperatura. A figura 5.60 apresenta a resposta do sensor óptico utilizando a estas funções. Para este experimento, o método simplificado (5.1) apresentou resultados aceitáveis, considerando que na prática normalmente a leitura do OD é considerada a temperatura próxima a que foi realizada a calibração do instrumento.

Tabela 5.2.4: Valores para intensidade de fluorescência para o filme sol-gel e a constante K_{SV} em função da temperatura para os dados da figura 5.59.

Temperatura	10°C	26,3°C	37°C
I_0 (mV)	1315	1210	1136
K_{SV} (% ⁻¹)	0,0031038580	0,003275768	0,0034393409

Figura 5.60: Resposta do sensor óptico com imobilização em sol-gel com compensação de temperatura em função da leitura do sensor comercial.

5.2.6 Salinidade

Para verificar se a resposta do sensor óptico sofreria alguma interferência com o aumento da salinidade da água, realizou-se o experimento com alteração da salinidade de uma amostra, mantendo-se a temperatura constante e acompanhando a concentração do OD através de um sensor galvânico.

A figura 5.61 apresenta um experimento utilizando 3 configurações de sensores ópticos monitorados simultaneamente. A primeira trata-se do sensor com indicador imobilizado em filme sol-gel utilizado na seção 5.2.3.1, que permaneceu aproximadamente 3 meses imerso continuamente em água de torneira. A segunda e terceira imobilizações foram recém constituídas, tratando-se da versão imobilizada em PDMS e da versão utilizando o sol-gel com uma fina cobertura de silicone preto respectivamente. A figura indica o ponto de monitoramento onde foi adicionado o cloreto de sódio e mostra que a primeira imobilização apresentou alta variação da resposta afetada pela adição do cloreto, aproximadamente 20 ppt de salinidade. A

observação visual do filme após este experimento constatou um filme opaco e degradado, diferente do filme transparente no início do ensaio. Tal fato ocorreu porque os poros de sílica que compõem o filme sol-gel perderam a propriedade higroscópica e permeabilidade ao oxigênio, isto é, passaram a absorver água ao longo do ensaio. Tal característica deve ser levada em conta durante a construção do filme sol-gel, além de características como a escolha do precursor, a imobilização do indicador fluorescente, e o processo de secagem do filme (KÖNIG et al., 2005). A resposta deste sensor ao aumento da salinidade foi ainda afetada pelo longo período de imersão em que o sensor já havia sido exposto.

Figura 5.61: Resposta de intensidade da fluorescência do sensor óptico com imobilizações em sol-gel, PMDS e sol-gel com cobertura de silicone preto a adição do cloreto de sódio na amostra. Temperatura= $25,2 \pm 0,2$ °C.

A versão do indicador imobilizado em PDMS apresentou pouca sensibilidade ao aumento da salinidade, porém a versão utilizando o sol-gel possuindo uma fina cobertura de silicone preto, não afetou substancialmente o tempo de resposta e contribuiu para uma maior durabilidade do composto sol-gel, pois o silicone funcionou também como um isolante não higroscópico, e comportar-se como um isolante óptico para as fontes luminosas indesejáveis ao sistema de excitação e detecção.

Utilizando a configuração sol-gel com cobertura de silicone preto, fora realizado o experimento, acompanhando-se o valor da salinidade durante o ensaio com o auxílio de um condutivímetro da marca Orion®, modelo 3 Starts. A figura 5.62

apresenta a resposta linearizada através do método (3.1) para o ensaio com os seguintes níveis de salinidade: 0, 13, 20, e 45 ppt. Os dados linearizados indicam uma baixa sensibilidade à variação da salinidade. A diferença entre as curvas pode ser apontada como um erro de linearização que já havia sido apresentado no experimento com água de torneira, ou por uma má distribuição do OD dentro do compartimento de ensaio, pois a adição do sal, provoca um aumento excessivo de bolhas não dissolvidas no líquido sob intensa agitação.

Figura 5.62: Resposta linearizada do sensor óptico com imobilização em sol-gel com cobertura de silicone preto a adição do cloreto de sódio na amostra. Temperatura= $25,2 \pm 0,3$ °C.

Assim, conclui-se que o fato da resposta do sensor óptico não ser afetada por alguns interferentes está relacionado com o meio de imobilização utilizado e também com as características da superfície de contato com a amostra.

Com relação à estabilidade da luminescência do indicador, este problema típico é apresentado nos sistemas por detecção através da intensidade, onde a baixa estabilidade da luminescência apresentada pelo elemento fotosensível reduz o tempo de vida do sensor ou requer frequentes recalibrações. Diferentes soluções são apresentadas para resolver este problema: (a) escolher outros indicadores luminescentes; (b) modificar a matriz polimérica; (c) utilizar indicadores diferentes onde um indicador responde ao oxigênio e um segundo indicador seja insensível ao oxigênio; (d) introduzir aditivos estabilizantes a membrana para remover o oxigênio reativo liberado do processo de luminescência (PALMA et al., 2007).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de microsensores de oxigênio dissolvido planares utilizando tecnologias de filmes espessos. Incluiu-se o desenvolvimento de circuitos eletrônicos próprios para o funcionamento completo e autônomo dos sensores. O uso de microcontroladores e conversores analógico-digitais favoreceu a redução de custo para o sistema de monitoramento contínuo, comparando-se ao sistema com placa de aquisição de dados comercial e computador pessoal utilizados no trabalho de mestrado do autor.

O sensor eletroquímico de oxigênio dissolvido baseado na célula de Clark foi empregado primeiramente através de sua reprodução em PVC com dimensões tradicionais, proporcionando melhor compreensão do sensor eletroquímico OD e o desenvolvimento da eletrônica associada.

A principal contribuição científica do trabalho foi a utilização da tecnologia LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*) para o desenvolvimento do sensor OD. O uso inovador de técnicas de microcircuitos utilizando-se este material, explorou as facilidades de construção de uma versão planar e de dimensões reduzidas. O baixo custo de construção foi atendido, pois a tecnologia baseia-se na utilização do simples método serigráfico para obtenção dos eletrodos e não necessita de equipamentos de custo elevado ou demais recursos de uma sala limpa.

Esse tipo de tecnologia de desenvolvimento do sensor OD permitiu realizar alterações de maneira rápida, tais como mudança de *layout*, área de eletrodos, materiais diferentemente empregados para o eletrólito e membrana. A maior dificuldade encontrada foi na manutenção do eletrólito entre o substrato e a membrana, parcialmente resolvida com o uso de uma baixa concentração do sal KCl e sua forma de apresentação em gel. Outra dificuldade identificada, foi a fixação da membrana FEP sobre o substrato, que foi resolvida pelo uso de dispositivos auxiliares em acrílico, que exerceram uma pressão mecânica sobre a membrana contra o substrato. Adicionalmente, o uso de uma membrana PDMS permitiu a cura do silicone sobre um molde com o substrato LTCC integrado, o que simplificou sua fixação. Os sensores submetidos ao monitoramento contínuo chegaram a alcançar 4 meses de durabilidade utilizando membrana de FEP, deriva de $3,24 \text{ \% dia}^{-1}$,

linearidade dada pelo coeficiente de correlação $r^2=0,99116$ com limite de detecção 0,78%. Sensores com membrana de silicone PDMS alcançaram 2,5 meses de durabilidade, coeficiente de correlação $r^2=0,9894$ com limite de detecção estimado em 0,86% e embora apresentasse uma maior deriva, de 21% OD dia⁻¹, este trabalho recomenda o uso do PDMS como proposta de construção simples e inovadora com funções de membrana permeável e invólucro sobre um substrato de LTCC. Trabalhos similares com PDMS, porém empregando-se outras técnicas construtivas [WU et al., 2005] apresentaram tempo de vida dos sensores muito menores, da ordem de 60 horas.

A utilização da tecnologia de serigrafia já tem sido empregada com grande sucesso na produção em massa de eletrodos a um custo extremamente baixo e simples. O método apresentado neste trabalho de doutoramento para a construção do sensor OD com invólucro em PDMS é apropriado para produção de sensores de OD descartáveis. Mesmo apresentando uma deriva maior em relação ao sensor empregando membrana FEP, etapas de calibração realizadas em intervalos menores permitem o uso do sensor com membrana PDMS em aplicações cuja deriva 0,88 % hora⁻¹ para a medida é aceitável.

Verificou-se a estabilidade do eletrodo de referência miniaturizado Ag/AgCl nos sensores baseados na célula eletroquímica de Clark, onde o anodo operou como eletrodo de referência. Utilizando a pasta Ag/Pd sobre o LTCC, obteve-se a estabilidade média de $\pm 2,74$ mV dia⁻¹ aceitável para que o sensor OD operasse na região de corrente limitada por difusão. Através dos ensaios realizados comprovou-se que os problemas apresentados nos sensores ensaiados continuamente, tais como a deposição da prata sobre o catodo, foram favorecidos pela distância mínima entre o catodo e a membrana não ter sido atendida e o uso da configuração de dois eletrodos. Na configuração da célula eletroquímica de 3 eletrodos, o eletrodo de prata não participa do fluxo de corrente de redução sobre o catodo, estendendo a durabilidade e menor deriva para ambos sensores eletroquímicos.

Este trabalho também envolveu o estudo e a implementação da técnica de medição do OD através da detecção da luminescência através da variação da intensidade da resposta do sinal. O sensor óptico experimental também atendeu os requisitos de baixo custo, durabilidade, precisão e autonomia. A sensibilidade a presença do oxigênio foi mensurada através da intensidade luminescente de um

complexo de rutênio (Ru(dpp)) imobilizado em duas formas, filme sol-gel e em silicone PDMS. A imobilização deste indicador foi facilitada pela disponibilidade comercial do complexo sintetizado. A simplicidade do sistema óptico foi obtida com a utilização de LEDs de alto brilho na cor azul (455nm) para a fonte de excitação e fotodiodo compatível que integra um filtro de cor vermelha para a faixa de detecção desejada para a emissão do indicador (590nm).

Os resultados obtidos comprovaram o uso promissor da técnica luminescente, sendo uma opção às dificuldades encontradas no uso contínuo dos sensores eletroquímicos. O sensor óptico imobilizado em filme sol-gel operando em modo contínuo apresentou a menor deriva ($0,03\% \text{ hora}^{-1}$) dentre os microsensores construídos, enquanto o mesmo sensor com imobilização PDMS apresentou deriva de $0,13\% \text{ hora}^{-1}$. Utilizando métodos de aproximação para resposta não linear apresentada comumente por indicadores luminescentes, o limite de detecção alcançou $0,320\%$ (ou $0,25 \text{ mgL}^{-1}$ em 28°C) com coeficiente de correlação $r^2=0,99306$ para imobilização em filme sol-gel. Não foi possível detectar a partir dos dados de monitoramento, o limite de detecção para a imobilização PDMS, porém o coeficiente de correlação $r^2=0,59339$ e o baixo valor para a constante Stern-Volmer indicaram a baixa sensibilidade e precisão da membrana PDMS em relação ao filme sol-gel. Os resultados apresentados pela imobilização em silicone PDMS foram prejudicados em função da membrana espessa obtida para a imobilização e a baixa concentração do indicador sobre a mesma.

O sensor óptico respondeu melhor às baixas concentrações de oxigênio. Através da regressão considerando somente a faixa de leitura entre 0 e $20\% \text{ OD}$ (ou 0 e $1,6 \text{ mgL}^{-1}$ em 28°C), obteve-se uma melhor linearidade e igualdade de respostas para os métodos de linearização utilizados, alcançando-se o limite de detecção $0,057 \text{ mgL}^{-1}$ e coeficiente de correlação $r^2=0,992$.

A imobilização do indicador utilizando o processo sol-gel apresenta-se relativamente complexa, pois envolve diversas variáveis, como tempo e temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, etc. Tais parâmetros determinaram as características finais de sensibilidade e durabilidade do sensor óptico. A adição de uma fina camada de silicone preto sobre a imobilização sol-gel proporcionou maior durabilidade e imunidade do filme à variação de salinidade da amostra sem prejudicar o tempo de resposta do sensor.

A detecção óptica foi regulamentada recentemente pela ASTM. Este estudo serviu para avaliar a construção do microssensor óptico e seu sistema de detecção visando a mensuração do OD. Não foi o escopo deste trabalho a comparação entre os métodos eletroquímico e óptico e sim a demonstração da viabilidade de implementá-los com técnicas planares de microcircuitos. Porém, algumas observações quanto ao desenvolvimento de sensores miniaturizados e sua operação podem ser mencionadas. De maneira geral, a miniaturização e produção do sensor é facilitada no sistema óptico exceto seu sistema detecção e excitação (fotodiodo e LEDs). O custo e a complexidade da eletrônica envolvida são semelhantes em ambos os métodos, desde que no sistema óptico seja mensurado através da intensidade. A linearidade de resposta dada pelo sensor eletroquímico, torna-o conhecido e semelhante a qualquer sensor comercial com mesmo princípio de funcionamento e calibração requeridos. Os diversos materiais empregados como indicador e imobilização do sensor óptico requerem uma metodologia de medida e calibração próprias para cada sensor, portanto a equação Stern-Volmer (3.1) não pode ser universalmente empregada em sensores ópticos de OD.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos neste trabalho de doutoramento confirmam a viabilidade da proposta de desenvolvimento dos microssensores de OD. De forma complementar alguns tópicos são citados interessantes para sua continuidade.

- A utilização do substrato LTCC acrescido de técnicas de deposição, litografia ou corrosão de filmes finos (microeletrônica) para obtenção de um arranjo de microeletrodos ;
- Viabilizar a utilização da tecnologia sol-gel como eletrólito de suporte para o sensor OD polarográfico, obtendo espessura de eletrólito definida, e facilidade de construção com a cura do silicone PDMS;
- Imobilização de complexos orgânicos sobre o filme sol-gel ou silicone para estudo de detecção através do consumo do oxigênio;
- Mensurar o oxigênio em função tempo de vida da luminescência dos indicadores, citado como técnica utilizada na maioria dos sensores comerciais, indica melhor estabilidade de leitura para o sistema óptico.

8 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS Programa Nacional de Acreditação de Laboratórios em Análises da Qualidade da Água - PROLAB. Documento base maio/2004. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/downloads/acreditacao_ana.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2007.

AHMAD, MUSA; MOHAMMAD, NOREZUNY; ABDULLAH, JARIAH Sensing material for oxygen gas prepared by doping sol-gel film with tris (2,2-bipyridyl)dichlororuthenium complex. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 290, n. 1, p.86-91, 2001.

ALLIANCE FOR COASTAL TECHNOLOGIES Technology Evaluations Reports 2005. Disponível em: <http://www.act-us.info/evaluation_reports.php>. Acesso em: 15 jul 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION Standard methods for the examination of water and waster. Ed. 21, 2005. Disponível em: <<http://www.standardmethods.org/store/ProductView.cfm?ProductID=195>>. Acesso em 15 jul. 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION Standard methods for the examination of water and waster. Ed. 21, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D888-05:. Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water. Disponível em: <http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/DATABASE.CART/REDLINE_PAGES/D888.htm?E+mystore>. Acesso em 10 jul. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11958: Água - Determinação de oxigênio dissolvido - Método do eletrodo de membrana.. Rio de Janeiro, 1989. Disponível em: <<http://www.abntnet.com.br/fiprint.aspx?FonteID=4427>>. Acesso em 06 jul. 2007.

ATKINSON, J. K.; CRANNY, A. W. J.; GLASSPOOL, W. V.; MIHELL, A. An investigation of the performance characteristics and operational lifetimes of multi-element thick film sensor arrays used in determination of water quality parameters. Sensors and Actuators B, v. 54, p. 215-231, 1999.

ATKINSON, JOHN; CRANNY, ANDY; CLOKE, CINZIA SIMONIS A low-cost oxygen sensor fabricated as a screen-printed semiconductor device suitable for unheated operation at ambient temperatures. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 47, p. 171-180, 1998.

BACON, J.R.; DEMAS, J. N. Determination of oxygen concentrations by luminescence quenching of a polymer-immobilized transition-metal complex. Anal. Chem. v.59, p. 2780–2785, 1987.

BACON, JOHN R.; DEMAS, JAMES N. Apparatus for oxygen determination.

United States Patent 5030420, 1991. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/5030420.html>>. Acesso em: 10 jul. 2007.

BALL, PHILIP Life. University of California Press, 2001. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?vid=ISBN0520230086>>. Acesso em: 15 jul 2007.

BASU, BHARATHIBAI J. Optical oxygen sensing based on luminescence quenching of platinum porphyrin dyes doped in ormosil coatings . Sensors and Actuators B, v. 123, p. 568-577, 2007.

BENTSEN, JAMES G.; ROBERTS, RALPH R.; KNUDSON, ORLIN B.; ALVAREZ, DANIEL; RUDE, MICHAEL J. Fluorescence based oxygen sensor systems. United States Patent 666411, 2003.

BROENKOW, WILLIAM W.; CLINE, JOEL D. Colorimetric Determination of Dissolved Oxygen at Low Concentrations. Limnology and Oceanography, v. 14, n. 3, p. 450-454, 1969.

BURKE, CONOR S. ; MCGAUGHEY, ORLA; SABATTIÉ, JEAN-MARC; BARRY, HENRY, MCEVOY AISLING K.; MCDONAGH, COLETE; MCDONAGH, BRIAN D. Development of an integrated optic oxygen sensor using a novel, generic platform. Analyst, v. 130, p. 41-45, 2005.

CAMPO, J. C. ; PEREZ, M.A.; BARRAGAN, N. ; BLANCO, C.; VIEIRA, J.C.; GRILLO, G. Sol-gel based oxygen sensor and luminescence lifetime based instrumentation. Sensors Proceedings of IEEE, v. 1, p. 388- 392, 2002.

CARRAWAY, E. R.; DEMAS, J. N.; DEGRAFF, B. A.; BACON, J. R. Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes. Analytical Chemistry, v. 63, p. 337-342, 1991.

CATUNDA, S. Y. C.; DEEP, G. S.; FREIRE, R. C. S. Compensação da Temperatura na Medição de Concentração de Oxigênio Dissolvido. Proceedings of XII Congresso Brasileiro de Automática, Uberlândia, MG - Brasil, p. 9-14, 1998.

CETESB Norma Técnica L5.186 Água - determinação de oxigênio dissolvido - Método do eletrodo de membrana: método de ensaio. São Paulo, BR, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1990. 9p.

CETESB IQA - Índice de qualidade das águas. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice_iap_iqa.asp>. Acesso em 20 jul. 2007.

CHAN, CHUN-MAN; CHAN, MEE-YEE; ZHANG, MINQUANT; LO, WAIHUNG; WONG, KWOK-YIN The performance of oxygen sensing films with ruthenium-adsorbed fumed silica dispersed in silicone rubber. Analyst, v. 124, p. 691-694, 1999.

CHANG-YEN, DAVID A.; GALE, BRUCE K. An Integrated optical glucose sensor fabricated using PDMS waveguides on a PDMS substrate. Microfluidics, BioMEMS,

and Medical Microsystems II. Edited by Woias, Peter; Papautsky, Ian. Proceedings of the SPIE, v. 5345, p. 98-107, 2003.

CHE, G. J.; NOMURA, Y.; IKEBUKURO, K.; KARUBE, I. Optical fiber biosensor for the determination of low biochemical oxygen demand. Biosens Bioelectron, v. 15 n. 7-8, p. 371-376, 2000.

CHOI, MARTIN M. F.; PANG, WILFRED S. H.; WU, XIAOJUN,; XIAO, DAN An optical glucose biosensor with eggshell membrane as an enzyme immobilisation platform. Analyst, v. 126, p. 1558-1563, 2001.

CHOI, MARTIN M. F.; XIAO, DAN Linear calibration function of luminescence quenching-based optical sensor for trace oxygen analysis. Analyst, v. 124, p. 695 - 698, 1999.

CHOI, MARTIN M. F.; XIAO, DAN Single standard calibration for an optical oxygen sensor based on luminescence quenching of a ruthenium complex. Analytica Chimica Acta, v. 403, n. 2, p. 57-65, 2000.

CHOI, SUNG HYUK; HA, JEONGHAN; SHIN, JAE HO, CHOI, YOUNG SUK, HAN, SANG HYUN; NAM, HAKHYN; CHA, GEUNG SIG Planar amperometric oxygen sensor with improved preconditioning property. Analytica Chimica Acta, v. 431, n. 2, p. 261-267, 2001.

CHU, CHEN-SHANE; LO, YU-LUNG High-performance fiber-optic oxygen sensors based on fluorinated xerogels doped with Pt(II) complexes. Sensors and Actuators B: v. 124, n. 2, p. 376-382, 2007.

CHUANG, HAN; ARNOLD, MARK A. Linear calibration function for optical oxygen sensors based on quenching of ruthenium fluorescence. Analytica Chimica Acta, v. 368, n. 1, p. 83-89, 1998.

CLARK, LELAND C. JR Electrochemical device for chemical analysis. United States Patent 2913386, 1959.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005.

CRAITH, B. D. M.; O'KEEFFE, G. O.; MCDONAGH, C.; MCEVOY, A. K. LED-based fibre optic oxygen sensor using sol-gel coating. Electronics Letters, v. 30, n. 11, p. 888-889, 1994.

DEMAS, J. N. ; HARRIS, E. W. ; MCBRIDE, R. P. Energy transfer from luminescent transition metal complexes to oxygen. Journal of the American Chemical Society, v. 99, n. 11, p. 3547-3551, 1977.

DRAAIJER, ARIE Optical sensor for measuring oxygen. US20030143118 Patent, 2003.

DUPONT DuPont FEP Properties Bulletin. Disponível em:

<http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/assets/downloads/h55008.pdf>.
Acesso em: 20 jul. 2007.

ENGERT, JOSEF FIBOX 3 Fiber-optic oxygen meter - Instruction Manual . Precision Sensing GmbH. Disponível em: <http://www.presens.de/pdf/print/fbx3_inf.pdf>. Acesso em 10 jul. 2007.

FATT, IRVING Polarographic Oxygen Sensor : Its Theory of Operation and Its Application in Biology, Medicine and Technology. CRC Press, Cleveland, 1975, 278p.

FENG, CHANG-DONG; PAYNE, RICHARD A. Self-Depleting Amperometric Sensor for PPB Level Dissolved Oxygen. ISA Training and publications services. Ttechnical papers, v. 410, p. 1-14. Disponível em: <<http://www.emersonprocess.com>>. Acesso em 10 de Jun de 2007.

FERREIRA, M. A. C.; ROCHA, Z. M.; SEABRA, A. C. Design of a Dissolved Oxygen Microsensor Using Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC). In: Congreso Iberoamericano de Sensores (IBERSENSOR 2004), Puebla-Mexico, Proceedings Congreso Iberoamericano de Sensores (IBERSENSOR), 2004.

FERREIRA, MARCOS APARECIDO CHAVES Desenvolvimento de um sistema especialista de coleta e análise de dados aplicado à piscicultura. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 103p. 2002.

FLUKA 76886 Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II) dichloride complex (dpp). Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/76886?LastFive>>. Acesso em 10 jul. 2007.

FORD, DAVIS L. Toxicity reduction: evaluation and control. Technomic Publishing Co. Lancaster, 1998.

FRAHER, P. M. A.; CLARKE, D. W. Fouling detection and compensation in Clark-type DOx sensors. Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on. v. 47, n.3, p. 686-691, 1998.

GARCÍA, E. ANDRÉS; FERNÁNDEZ, R. GONZÁLES; DÍAZ-GARCÍA, M.E. Tris(bipyridine)ruthenium(II) doped sol-gel materials for oxygen recognition in organic solvents . Microporous and Mesoporous Materials, v. 77, n. 3, p. 235-239, 2005.

GILLANDERS, R. N. ; TEDFORD, M. C. ; CRILLI, Y P. J. ; BAILEY, R. T. A composite sol-gel/fluoropolymer matrix for dissolved oxygen optical sensing. Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry, v. 163, n.1-2, p. 193-199, 2004.

GLASSPOOL, WENDY; ATKINSON, JOHN A screen-printed amperometric dissolved oxygen sensor utilising an immobilised electrolyte gel and membrane. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 48, p. 308-317, 1998.

GNAIGER, E; FORSTNER H. Polarographic Oxygen Sensors. Aquatic and Physiological Applications. Berlin ; New York : Springer-Verlag, 1983, 370p.

GOLDBACH, MARC; HELMUT, AXTHELM; KEUSGENA, MICHAEL LTCC-based microchips for the electrochemical detection of phenolic compounds. Sensors and Actuators B, v. 120, p. 346-351, 2006.

GONGORA-RUBIO, M. R. et al. The utilization of low temperature co-fired ceramics (LTCC-ML) technology for meso-scale EMS, a simple thermistor based flow sensor. Sensors and Actuators A: Physical, v. 73, n. 3, p. 215-221, 1999.

GONGORA-RUBIO, M. R.; SANTIAGO-AVILES, J. J.; SOLA-LAGUNA, L. ; ESPINOSA-VALLEJOS, P. Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology. Sensors and Actuators A, v. 89, p. 222-241, 2001.

GUIBAULT, G. G. Practical Fluorescence . New York: Marcel Dekker, ed. 2, 1990. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?vid=ISBN0824783506>>. Acesso em: 10 jul. 2007.

HITCHMAN, MICHAEL L. Measurement of Dissolved Oxygen. John Wiley and Sons, New York N.Y. 1978, 255p.

HOLST, GERHARD A.; KÖSTER, THOMAS; VOGES, EDGAR; LÜBBERS, DIETRICH W. FLOX—an oxygen-flux-measuring system using a phase-modulation method to evaluate the oxygen-dependent fluorescence lifetime. Sensors and Actuators B, v. 29, n. 3, p. 231-239, 1995.

HOLST, GERHARD; GRUNWALD BJORN Luminescence lifetime imaging with transparent oxygen optodes. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 74, n. 1-3, p. 78-90, 2001.

HOLST, GERHARD; KOHLS, OLIVER; KLIMANT, INGO; KONIG, BETTINA; KUHLE, MICHAEL; RICHTER, THOMAS A modular luminescence lifetime imaging system for mapping oxygen distribution in biological samples. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 51, n.1-3, p. 163-170, 1998.

HUANG, I-Yu ; HUANG, RUEY-SHING Fabrication and characterization of a new planar solid-state reference electrode for ISFET sensors. Thin solid Films, v. 406, p. 255-261, 2002.

INBERG, STEVEN BRADLEY Phase shift measurement for luminescent light. United States Patent 6912050, 2003.

JERÓNIMO, PAULA C. A; ARAÚJO, ALBERTO N.; MONTENEGRO, M. CONCEIÇÃO;B.S. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films. Talanta, v. 72, n. 1, p. 13-27, 2007.

JOHNSTON, MATTHEW; WILLIAMS, JOHN S. Field Comparison of Optical and Clark Cell Dissolved Oxygen Sensors in the Tualatin River, Oregon. U.S.

Department of the Interior, 2005. Disponível em :
<<http://pubs.usgs.gov/of/2006/1047>>. Acesso em 15 jul 2007.

JONES, SAMUEL T.; HEINDEL, THEODORE J. A Review of Dissolved Oxygen Concentration Measurement Methods for Biological Fermentations. American Society of Agricultural and Biological Engineers, St. Joseph, Michigan, ASAE Annual Meeting 077117. Disponível em:>. Acessado em 10 jul de 2007.

JORGE, P. A. S.; CALDAS, P.; ROSA, C. C. ; OLIVA, A. G. ; SANOTS, J. L. Optical fiber probes for fluorescence based oxygen sensing. *Sensors and Actuators B*, v.103, n 1-2, p. 290-299, 2004.

KLIMANT, INGO; WOLFBEIS, OTTO S. Oxygen-Sensitive Luminescent Materials Based on Silicone-Soluble Ruthenium Diimine Complexes. *Analytical chemistry* , v. 67, no18, p. 3160-3166, 1995.

KOJIMA, KENSUKE; MORIGUCHI, HIROYUKI; TAKAHASHI, KAZUNORI; KANEKO, TOMOYOKI; YASUDA, KENJI An agar-based on-chip neural-cell-cultivation system for stepwise control of network pattern generation during cultivation. *Sensors and Actuators B*, v. 99, p. 156-162, 2004.

KOLLE, C. ; GRUBBER, W. TRETTNAK, W.; BIEBERNIK, K.; DOLEZAL, C.; REINNINGER, F. Fast optochemical sensor for continuous monitoring of oxygen in breath-gas analysis. *Sensors and actuators. B*, v. 38, n. 1-3, p. 141-149, 1997.

KÖNIG, BETTINA; KOHLS, OLIVER.; HOLST, GERHARD; GLUD, RONNIE; KÜHL, M. Fabrication and test of sol-gel based planar oxygen optodes for use in aquatic sediments. *Marine Chemistry*, v. 97, p. 262-276, 2005.

KUYPERS, MARTINUS H.; STEETHS, GERARDUS F. J. Polarographic-ampereometric three-electrode. United States Patent 5000180, 1991.

LAM, YU-ZHI.; ATKINSON, JOHN Disposable screen-printed biosensor for transcutaneous oxygen measurement. *Measurement Science and Technology*, v. 13, n 12, p. 2074-2081, 2002.

LEE, SANG-KYNG; OKURA, ICHIRO Optical Sensor for Oxygen Using a Porphyrin-doped Sol-Gel Glass. *Analyst*, v. 122, p. 81- 84, 1997.

LEINER, MARC J. P. Luminescence chemical sensors for biomedical applications: scope and limitations . *Analytica Chimica Acta*, v. 255, n. 2 , p. 209-222, 1991.

LI, XIANG-MING; RUAN, FU-CHANG; NG, WING-YAN; WONG, KWOK-YIN Scanning optical sensor for the measurement of dissolved oxygen and BOD. *Sensors and Actuators B*, v. 21, p. 143-149, 1994.

LEITE, JADER VIEIRA; MORITA, D. M. Testes de toxicidade para avaliação do impacto de despejos industriais em sistemas biológicos de tratamento de esgotos. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 4, n. 3 e 4, p. 142-151, 1999.

LI, XIANG-MING; WONG, KOWK-YIN Luminescent platinum complex in solid films for optical sensing of oxygen. Analytica Chimica Acta, v. 262, p. 27-32, 1992.

LIEBSCH, G.; KLIMANT, I.; WOLFBEIS, O. S. Luminescence Lifetime Temperature Sensing Based on Sol-Gels and Poly(acrylonitrile)s Dyed with Ruthenium Metal-Ligand Complexes. Advanced Materials, v. 11, n. 15, p. 1296-1299, 1995.

LINEK, V. et al. Measurement of oxygen by membrane-covered probes : guidelines for applications in chemical and biochemical engineering. Ellis Horwood ; New York : Halsted Press, 1988, 330p.

MA, YU-GUANG; CHEUNG, TSU-CHUN; CHE, CHI-MING; SHEN, JIA-CONG New sol-gel oxygen sensor based on luminescence cyclometallated platinum complexes. Thin Solid Films, v. 333, n. 1-2, p. 224-227, 1998.

MANCY, K. H.; OKUN, D. A.; REILLEY, C. N. A galvanic cell oxygen analyzer . Journal of Electroanalytical Chemistry v.4, n. 2, p. 65-92, 1962.

MARTÍNEZ-MÁÑEZ, RAMÓN; SOTO, JUAN; GARCÍA-BREIJO, EDUARDO; GIL, LUIS; IBÁÑEZ, JAVIER; GADEA, ELENA A multisensor in thick-film technology for water quality control. Sensors and Actuators A: Physical, v. 120, n. 2, p. 589-595, 2005.

MCDONAGH, C.; KOLLE, C.; MCEVOY, A. K. ; DOWLING, D. L. ; CAFOLLA, A. A.; CULLEN, S. J. ;MACCRAITH, B. D. Phase fluorometric dissolved oxygen sensor. Sensors and Actuators B, v. 74, n. 1, p. 124-130, 2001.

MCDONAGH, C.; MACCRAITH, B. D.; MCEVOY, A. K. Tailoring of Sol-Gel Films for Optical Sensing of Oxygen in Gas and Aqueous Phase. Anal. Chem., v. 70, p. 45-50, 1998.

MCEVOY, A. K.; MCDONAGH, C.; MACCRAITH, B. D. Optimisation of Sol-Gel-Derived Silica Films for Optical Oxygen Sensing. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 8, p. 1121-1125, 1997.

MCLAUGHLIN, GLEN W.; BRADEN, KATIE; FRANC, BENJAMIN; KOVACS, GREGORY T. A. Microfabricated solid-state dissolved oxygen sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 83, p. 138-148, 2002.

MILLS, ANDREW Controlling the sensitivity of optical oxygen sensors. Sensors and Actuators B, v. 51, p. 60-68, 1998.

MITCHELL, THOMAS O. Luminescence Based Measurement of Dissolved Oxygen in Natural Waters. Hach Environmental. Disponível em: <<http://www.hachenvironmental.com>>. Acesso em 10 jul. 2007.

MOREIRA, MARCOS FLÁVIO PINTO Secagem de Gel Ágar. Dissertação de mestrado. Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2000. Disponível em: <http://www.bdt.d.ufscar.br/tde_arquivos/10/TDE-2004-09-22T13:26:51Z-214/Publico/DissMFPM.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2007.

OKURA, ICHIRO Utilization of Optical Oxygen Sensor. Japanese Journal of Food Chemistry(JJFC), The Japan Food Chemical Research Foundation, Japan, n. 208, 2003.

PALMA, ALBERTO J.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, JAVIER; ASENSIO, LUIS J.; FERNANDEZ-RAMOS, MARIA DOLORES; CAPITÁN-VALLVEY, LUIS FERMIN Microcontroller-based portable instrument for stabilised optical oxygen sensor. Sensors and Actuators B, v. 121, p. 629-638, 2007.

Oliveira, Elisabeth de; Gutz, Ivano G. Rolf; Carvalho, Lílian R. F. de QFL238 Química Analítica Instrumental, Notas de aula, Instituto de Química da USP, São Paulo. Disponível em: <<http://www.iq.usp.br/disciplinas/qfl/qfl0238/aula-luminescencia.pdf>>. Acesso em 20 de Set. 2007.

PAYRA, PRAMATHA; DUTTA, PRABIR K. Development of a dissolved oxygen sensor using tris(bipyridyl) ruthenium (II) complexes entrapped in highly siliceous zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, v. 64, n. 3, p. 109-118, 2003.

PHARMA SPECIAL Literatura Aristoflex® AVC. Informativo Técnico. Disponível em: <http://www.pharmaspecial.com.br/imagens/literaturas%5CLit_ARISTOFLEX_AVC.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2007.

PIVELI, ROQUE PASSOS; KATO, MARIO TAKAYUKI Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. São Paulo: ABES, 2006, 285p.

PREININGER, CLAUDIA; KLIMANT, INGO; WOLFBEIS, OTTO S. Optical Fiber Sensor for Biological Oxygen Demand. Analytical Chemistry Table of Contents Vol. 66, N. 11, p. 1841-1846, 1994.

RAMAMOORTHY, R.; DUTTA, P. K.; AKBAR, S. A. Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. Journal of Materials Science, v. 38, n. 21, p. 4271-4282, 2003.

ROTH, THOMAS PHILIPP Ruthenium (II) dimine complexes for luminescence-based oxygen sensors and Impedance spectroscopy of nitrogen dioxide-sensitive polymeric membranes. (Tese doutorado), Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2000, 298 p.

ROZICH, ALLAN F.; GAUDY, ANTHONY F. Design and Operation of Activated Sludge Processes Using Respirometry. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, 1992.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. Chemistry for environmental engineering. 4. ed. New York. McGraw Hill, 1994.

SEABRA, ANTÔNIO CARLOS Amplificadores operacionais: teoria e análise. São Paulo: Editora Érica, v. 1, 1996. 190p.

SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS Produção de gel para ultrasonografia. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/upload/sbrt3162.pdf>>. Acesso em 10 Jun 2007.

SHORT, D. L.; SHELL, G. S. G. Fundamental of Clark membrane configuration oxygen sensors: some confusion clarified. Journal of Physics E: Scientific Instruments, V. 17, n. 11, p. 1085-1092, 1984.

SHORT, D. L.; SHELL, G. S. Pulsing amperometric oxygen sensors: earlier techniques evaluated and a technique implemented to cancel capacitive charge. J. Phys. E: Sci. Instrum. v. 18, p. 79-87, 1985.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J. e NIEMAN, T.A. Princípios de Análise Instrumental. 5a. ed., (Ignez Caracelli, Paulo C. Isolani et al. - trads., Célio Pasquini, supervisão e revisão), Porto Alegre/São Paulo, Artmed - Bookman, 2002, 836p.

STEIN, LUCIENE CRISTINA Estudos de alguns indicadores fluorescentes para oxigênio em solução aquosa. Dissertação de Mestrado em Química, Instituto de Química - Universidade de São Paulo, defesa em 09 de Março de 2004.

SUZUKI, HIROAKI; HIRAKAWA, TAISHI; SASAKI, SATOSHI; KARUBE, ISAO Micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode. Sensors and Actuators B, v. 46, p. 146-154, 1998.

SUZUKI, HIROAKI; HIRATSUKA, ATSUNORI; SASAKI, SATOSHI; KARUBE, ISAO Problems associated with the thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability. Sensors and Actuators B, v. 46, p. 104-113, 1998b.

SUZUKI, HIROAKI; SHIROISHI, HISANORI Microfabricated Liquid Junction Ag/AgCl Reference Electrode and Its Application to a One-Chip Potentiometric Sensor. Analytical Chemistry Analytical Chemistry, v. 71, n. 22, p. 5069-5075, 1999.

SWAMIDASS, PAUL M. Innovations in Competitive Manufacturing. AMACOM/American Management Association; New Ed edition, 2002, 439p.

TANG, YING; TEHAN, ELIZABETH C.; TAO, ZUNYU; ZUNY; BRIGH, FRANK V. Sol-Gel-Derived Sensor Materials That Yield Linear Calibration Plots, High Sensitivity, and Long-Term Stability. *Anal. Chem.*, v. 75, n. 10, p. 2407-2413, 2003.

TAOS TSLB257, TSLG257, TSLR257 HIGH-SENSITIVITY COLOR LIGHT-TO-VOLTAGE. Disponível em: <<http://www.taosinc.com/images/product/document/TSLx257-E15.PDF>>. Acesso em 20 mar. 2007.

TENGBERG, A. Accurate oxygen monitoring made possible with optodes. *TECNO OCEANS Proceedings of MTS/IEEE*, v. 1, p. 110-114, 2004.

TICIANELLI, EDSON A.; GONZALEZ, ERNESTO R. Eletroquímica, Princípios e Aplicações. São Paulo, Edusp, 1998, 232 p.

TRIQUES, MARIA REGINA MARTINS Estudos sobre a aplicação de ultramicroeletrodos para determinação de oxigênio dissolvido em água. (Tese doutorado), Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 117 p., defesa em 20 dez. 1996.

VARNEY, MARK S. Chemical Sensors in Oceanography. Taylor francis (UK), 2000, 333p. Disponível em: <<http://books.google.com/books?vid=ISBN9056992554>>. Acesso em: 15 jul. 2007.

VONAU, W.; ENSELEIT, U.; GERLACH, F.; HERRMANN, S. Conceptions, materials, processing technologies and fields of application for miniaturized electrochemical sensors with planar membranes. *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 22-23, p. 3745-3750, 2004.

WANG, HENRY Y.; LI, XIANG-MING Transient measurement of dissolved oxygen using membrane electrodes. *Biosensors*, v. 4, n. 2, p. 273-285, 1989.

WATKINS, A. N.; WENNER B. R.; JORDAN, J. D.; Xu, W.; DEMAS, J. N.; BRIGHT, F. V. Portable, Low-Cost, Solid-State Luminescence-Based O₂ Sensor. *Applied Spectroscopy*, v. 52, n. 5, p. 750-754, maio 1998.

WITTKAMPF, M. ; CHEMNITIUS, G-C.; CAMMANN, K.; ROSPERT, M.; MOKWA, W.; Silicon thin film sensor for measurement of dissolved oxygen. *Sensors and actuators. B, Chemical*, v. 43, n. 1-3, p. 40-44, 1997.

WOLFBEIS, OTTO S. ; KLIMANT, INGO; WERNER, TOBIAS; HUBER, CHRISTIA; KOSCH, UTE; CHRISTIAN KRAUSE, NEURATER, GERHARQ; DURKOP, AXEL Set of luminescence decay time based chemical sensors for clinical applications. *Sensors and Actuators B*, v. 51, n. 1, p. 17-24, 1998.

WU, CHING-CHOU; YASUKAWA, TOMOYUKI; SHIKU, HITOSHI; MATSUE, TOMOKAZU Fabrication of miniature Clark oxygen sensor integrated with microstructure. *Sensors and Actuators B*, v. 110, p. 342-349, 2005.

XIAO, DAN; CHOI, MARTIN M. F. Aspartame Optical Biosensor with Bienzyme-Immobilized Eggshell Membrane and Oxygen-Sensitive Optode Membrane. *Analytical Chemistry*, v. 74, n. 4, p. 863-870, 2002.

XIAO, DAN; MO, YUANYAO; CHOI, MARTIN M. F. A hand-held optical sensor for dissolved oxygen measurement. *Meas. Sci. Technol.* v. 14, p. 862-867, 2003.

XIONG, XIAOLI; CHOI, DAN; CHOI, MARTIN M. F. Dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching of oxygen-sensitive ruthenium complex immobilized on silica–Ni–P composite coating. *Sensors and Actuators B*, v. 117, n. 1, p. 172-176, 2006.

ANEXO A

TABELA 1: SOLUBILIDADE DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO EM ÁGUA SATURADA POR AR EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA (760 mm Hg)

Temperatura °C	Solubilidade do oxigênio mg/L					
	Salinidade:0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
0.0	14.621	13.728	12.888	12.097	11.355	10.657
1.0	14.216	13.356	12.545	11.783	11.066	10.392
2.0	13.829	13.000	12.218	11.483	10.790	10.139
3.0	13.460	12.660	11.906	11.195	10.526	9.897
4.0	13.107	12.335	11.607	10.920	10.273	9.664
5.0	12.770	12.024	11.320	10.656	10.031	9.441
6.0	12.447	11.727	11.046	10.404	9.799	9.228
7.0	12.139	11.442	10.783	10.162	9.576	9.023
8.0	11.843	11.169	10.531	9.930	9.362	8.826
9.0	11.559	10.907	10.290	9.707	9.156	8.636
10.0	11.288	10.656	10.058	9.493	8.959	8.454
11.0	11.027	10.415	9.835	9.287	8.769	8.279
12.0	10.777	10.183	9.621	9.089	8.586	8.111
13.0	10.537	9.961	9.416	8.899	8.411	7.949
14.0	10.306	9.747	9.218	8.716	8.242	7.792
15.0	10.084	9.541	9.027	8.540	8.079	7.642
16.0	9.870	9.344	8.844	8.370	7.922	7.496
17.0	9.665	9.153	8.667	8.207	7.770	7.356
18.0	9.467	8.969	8.497	8.049	7.624	7.221
19.0	9.276	8.792	8.333	7.896	7.483	7.090
20.0	9.092	8.621	8.174	7.749	7.346	6.964
21.0	8.915	8.456	8.021	7.607	7.214	6.842
22.0	8.743	8.297	7.873	7.470	7.087	6.723
23.0	8.578	8.143	7.730	7.337	6.963	6.609
24.0	8.418	7.994	7.591	7.208	6.844	6.498
25.0	8.263	7.850	7.457	7.083	6.728	6.390
26.0	8.113	7.711	7.327	6.962	6.615	6.285
27.0	7.968	7.575	7.201	6.845	6.506	6.184
28.0	7.827	7.444	7.079	6.731	6.400	6.085
29.0	7.691	7.317	6.961	6.621	6.297	5.990
30.0	7.559	7.194	6.845	6.513	6.197	5.896
31.0	7.430	7.073	6.733	6.409	6.100	5.806
32.0	7.305	6.957	6.624	6.307	6.005	5.717
33.0	7.183	6.843	6.518	6.208	5.912	5.631
34.0	7.065	6.732	6.415	6.111	5.822	5.546
35.0	6.950	6.624	6.314	6.017	5.734	5.464
36.0	6.837	6.519	6.215	5.925	5.648	5.384
37.0	6.727	6.416	6.119	5.835	5.564	5.305
38.0	6.620	6.316	6.025	5.747	5.481	5.228
39.0	6.515	6.217	5.932	5.660	5.400	5.152
40.0	6.412	6.121	5.842	5.576	5.321	5.078
41.0	6.312	6.026	5.753	5.493	5.243	5.005
42.0	6.213	5.934	5.667	5.411	5.167	4.933
43.0	6.116	5.843	5.581	5.331	5.091	4.862
44.0	6.021	5.753	5.497	5.252	5.017	4.793
45.0	5.927	5.665	5.414	5.174	4.944	4.724
46.0	5.835	5.578	5.333	5.097	4.872	4.656
47.0	5.744	5.493	5.252	5.021	4.801	4.589
48.0	5.654	5.408	5.172	4.947	4.730	4.523
49.0	5.565	5.324	5.094	4.872	4.660	4.457
50.0	5.477	5.242	5.016	4.799	4.591	4.392

Referência:

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION Standard methods for the examination of water and wastewater. Ed. 21, 2005.