



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELECOMUNICAÇÕES

ÁTILA PEREIRA TIMBÓ

SISTEMA DE SENSORIAMENTO ÓPTICO PARA MEDIDA DE PH EM ÁGUA

FORTALEZA

2015

ÁTILA PEREIRA TIMBÓ

SISTEMA DE SENSORIAMENTO ÓPTICO PARA MEDIDA DE PH EM ÁGUA

Dissertação apresentada à Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Wilton Bezerra de Fraga

FORTALEZA

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Catálogo na fonte: Biblioteca Waldyr Diogo de Siqueira

T583s Timbó, Átila Pereira.

Sistema de sensoriamento óptico para medida de pH /
Átila Pereira Timbó - Fortaleza: IFCE, 2015.
85p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de
Telecomunicações).

Orientador: Prof. Dr. Wilton Bezerra de Fraga

1. ENGENHARIA DE TELECOMUNICAÇÕES -
DISSERTAÇÃO. 2. SENSOR ÓPTICO. 3. SENSOR DE PH.
4. SOL- GEL. 5. FILME FINO. I.Título.

CDD 621.38

ÁTILA PEREIRA TIMBÓ

SISTEMA DE SENSORIAMENTO ÓPTICO PARA MEDIDA DE PH EM ÁGUA

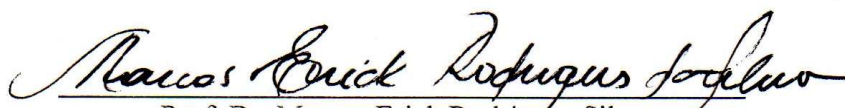
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Telecomunicações. Área de concentração: Sistemas de Telecomunicações.

Aprovada em: 29 / 10 / 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Wilton Bezerra de Fraga (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)



Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)



Prof. Dr. José Wally Mendonça Meneses
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)



Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A minha esposa Deborah, aos meus filhos Davi, João Arthur e José Heitor
pelo amor...

Aos meus irmãos Wandiney, Valney e Carlos Evandro pela paciência...

Aos meus pais, Evandro e Auzeneide, a eles todos os créditos...

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, que com seu infinito amor, governa o meu ser, derramando sempre grandes bênçãos sobre mim e minha família.

Ao Prof. Dr. Wilton Bezerra de Fraga, pela dedicação nas correções e orientações neste período de aprendizado.

Ao Prof. Dr. José Wally Mendonça Menezes, pela competência e conhecimentos tão úteis a este trabalho e principalmente pelos bons conselhos.

Ao Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães coordenador do Laboratório de Fotônica pela paciência, compreensão de determinação.

A equipe de pesquisadores e bolsistas do projeto FIT da FUNCAP, Prof. Dr. Marcos Erick, Paulo Victor, Lucas Moura, Flávio Viana, Rogério Diógenes, bolsista do CNPq, Hilton Pinho, Jécol Bamutsha, a dedicação e organização tornou meu desafio de lidar com o tempo possível.

Aos bolsistas do Laboratório de Fotônica, Waleska Feitoza, Daniel Cavalcante, João Isaac, que contribuíram com suas habilidades no desenho, tradução e eletrônica.

Ao Mestre Erandir Brasil do Laboratório de Adsorção e Catálise da UFC pelo espaço cedido para os experimentos e transmissão de conhecimentos em química para síntese do sol-gel.

Aos meus colegas de pós-graduação e do Laboratório de Fotônica que tornaram um período de longa dedicação em algo divertido.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e à FUNCAP (Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo suporte financeiro aplicado na pesquisa.

Ao PPGET - IFCE (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará) pela oportunidade de estudo.

“ Se algum dia vocês forem surpreendidos pela injustiça ou pela ingratidão, não deixem de crer na vida, de engrandecê-la pela decência, de construí-la pelo trabalho. ”

Edson Queiroz.

RESUMO

O pH é um dos principais parâmetros para avaliação da qualidade da água. A análise do pH fornece informações a respeito da acidez ou alcalinidade de substâncias, sendo de grande interesse em muitos campos de aplicação, tais como monitoramento ambiental, bioprocessamento e diagnósticos biomédicos.

Com esta motivação, foi desenvolvido um sensor óptico para medição de pH em água com base em filmes finos aplicados em um substrato de sílica. Os filmes finos foram preparados pelo método sol-gel, utilizando como indicador fotossensível o bromocresol *purple* (BCP) por meio da hidrólise e reação de catálise ácida do ortossilicato de tetraetilco (TEOS) com o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Para a fonte luminosa de excitação foi utilizado um LED no comprimento de onda de 470 nm, e a resposta da fluorescência foi medida utilizando três filtros ópticos: 600, 632,8 e 650 nm. As maiores intensidades de fluorescência foram obtidas para menores valores de pH, visto que as absorções do filme no comprimento de onda de 470 nm é maior para menores valores de pH. O sensor apresentou maior variação de tensão no fotodiodo (11,65 mV) com o filtro de 632,8 nm, considerando padrões de pH 4 e pH 10. O sensor de pH apresentou boa performance para medição de pH na faixa entre 4 e 10.

Palavras-chave: Sensor óptico, Sensor de pH, Sol-gel, Filme fino

ABSTRACT

pH is one of the major indicators used for evaluating water suitability and quality. The pH analysis provides information regarding the acidity or alkalinity of substances, thus representing great interest for many application fields such as environmental monitoring, bioprocessing and biomedical diagnostics.

With this motivation, we developed a sensor an optical sensor for pH measurement in water based on thin film applied on a silica substrate. The thin films were prepared through the sol-gel method, by using bromocresol purple (BCP) as photoresist indicator by means of hydrolysis and acid catalyzed reaction of tetraethylorthosilicate (TEOS) with the surfactant sodiumdodecylsulfate (SDS). For the excitation light source, we used the wavelength of 470 nm, and we measured the fluorescence response by using three optical filters: 600, 632.8 and 650 nm. The highest fluorescence intensities were obtained for lower pH values, since the absorption of the film at the wavelength of 470 nm is higher for lower pH values. The sensor presented a greater variation in tension on the photodiode (11.65 mV) when we used the 632.8 nm filter, considering the pH patterns of 4 and 10. The pH sensor showed great performance for measuring pH in the range between 4 and 10.

Keywords: Optical sensor, pH sensor, Sol-gel, Thin film

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ELETRODO PARA MEDIDA DE PH.....	33
FIGURA 2 – INDICADOR FENOLFTALEÍNA.....	35
FIGURA 3 – FENOLFTALEÍNA EM MEIO ÁCIDO, NEUTRO E BÁSICO	35
FIGURA 4 – VARIAÇÃO DE COR DE UMA SOLUÇÃO	36
FIGURA 5 – PASSOS PARA OBTENÇÃO DO SOL-GEL.....	39
FIGURA 6 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO	44
FIGURA 7 – ONDA ELETROMAGNÉTICA POLARIZADA	45
FIGURA 8 - ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE ORBITAIS MOLECULARES ENTRE DOIS ÁTOMOS DE CARBONO	47
FIGURA 9 – DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA	49
FIGURA 10 – DIAGRAMA DE FRANCK-CONDON PARA DOIS ESTADOS ELETRÔNICOS	50
FIGURA 11 – FORMAS DE DISSIPAÇÃO DE ENERGIA POR UMA MOLÉCULA NO ESTADO EXCITADO	50
FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DOS PROCESSOS FOTOFÍSICOS	52
FIGURA 13 – TÉCNICAS DE SENSORIAMENTO QUÍMICO ÓPTICO	54
FIGURA 14 – ESTRUTURA DO BCP	57
FIGURA 15 – MODELO DE RESSONÂNCIA PARA O BCP ESTABILIZADO	57
FIGURA 16 – ESTRUTURA DO SDS	58
FIGURA 17 – BCP INTEGRADO À REDE DE SÍLICA PELA AÇÃO DO SDS	58
FIGURA 18 – ESTRUTURA DO TEOS	59
FIGURA 19 – ESTRUTURA DO ÁCIDO NÍTRICO	59
FIGURA 20 – PRIMEIRO PASSO DE PREPARAÇÃO DO FILME FINO	60
FIGURA 21 – SEGUNDO PASSO DE PREPARAÇÃO DO FILME FINO.....	60
FIGURA 22 – TRATAMENTO DO SUBSTRATO DE SÍLICA COM ÁCIDO NÍTRICO	61

FIGURA 23 – SUBSTRATO DE SÍLICA COM FILME FINO.....	61
FIGURA 24 – FLUXOGRAMA DE PREPARAÇÃO DO FILME FINO	62
FIGURA 25 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO FILME FINO	63
FIGURA 26 – LED M470L2.....	63
FIGURA 27 – ESPECTRO DO LED M470L2	64
FIGURA 28 – FOTODIODO SM05PD1A	65
FIGURA 29 – CURVA DE RESPONSIVIDADE DO FOTODIODO SM05PD1A.....	65
FIGURA 30 – FILTROS PASSA-BANDA. (A) 600 NM; (B) 632,8 NM; (C) 650 NM	66
FIGURA 31 – CURVA DE TRANSMISSÃO PARA O FILTRO DE 600 NM	66
FIGURA 32 – DENSIDADE ÓPTICA PARA O FILTRO DE 600 NM	67
FIGURA 33 – CURVA DE TRANSMISSÃO PARA O FILTRO DE 632,8 NM	67
FIGURA 34 – DENSIDADE ÓPTICA PARA O FILTRO DE 632,8 NM.....	68
FIGURA 35 – CURVA DE TRANSMISSÃO PARA O FILTRO DE 650 NM	68
FIGURA 36 – DENSIDADE ÓPTICA PARA O FILTRO DE 650 NM	69
FIGURA 37 – APARATO EXPERIMENTAL DO SENSOR - SISTEMA ÓPTICO	70
FIGURA 38 – PROTÓTIPO DO SENSOR COM CIRCUITO DE INSTRUMENTAÇÃO ELETRÔNICA ..	70
FIGURA 39 – TENSÃO NO FOTODIODO X PH DE REFERÊNCIA PARA O FILTRO DE 600 NM	71
FIGURA 40 – TENSÃO NO FOTODIODO X PH DE REFERÊNCIA PARA O FILTRO DE 632,8 NM .	72
FIGURA 41 – TENSÃO NO FOTODIODO X PH DE REFERÊNCIA PARA O FILTRO DE 650 NM	73
FIGURA 42 – TENSÃO NO FOTODIODO X PH DE REFERÊNCIA PARA O SUBSTRATO COM FILME FINO PARA TODOS OS FILTROS	74
FIGURA 43 – TENSÃO NO FOTODIODO X PH PARA O SUBSTRATO COM FILME FINO PARA O FILTRO DE 632,8 NM COM PH DE REFERÊNCIA 4, 5,5, 7, 8,5 E 10	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS DOCES, CONFORME SEUS USOS, SEGUNDO A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/2005.....	23
TABELA 2 - ALGUNS PADRÕES DE QUALIDADE ESTABELECIDOS PELA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/2005, PARA CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS DOCES.....	24
TABELA 3 – ABSORÇÃO DE UV DE CROMÓFOROS ISOLADOS.....	47
TABELA 4 – ESPECIFICAÇÕES DO LED M470L2	64
TABELA 5 – ESPECIFICAÇÕES DO FOTODIODO SM05PD1A.....	65
TABELA 6 – ESPECIFICAÇÕES DO FILTRO DE 600 NM.....	67
TABELA 7 – ESPECIFICAÇÕES DO FILTRO DE 632,8 NM.....	68
TABELA 8 – ESPECIFICAÇÕES DO FILTRO DE 650 NM.....	69
TABELA 9 – VALORES DE TENSÃO NO FOTODIODO VERSUS PH DE REFERÊNCIA UTILIZANDO FILTROS DE 600, 632,8 E 650 NM.	73
TABELA 10 – VALORES DE TENSÃO NO FOTODIODO SUBSTRATO COM FILME FINO X PH DE REFERÊNCIA E A VARIAÇÃO DE TENSÃO ENTRE O PH 4 E 10 PARA TODOS OS FILTROS	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATM	Atmosfera
C₂H₆O	Etanol
CO₂	Dióxido de Carbono
°C	Grau Celsius
BCP	Bromocresol <i>Purple</i>
H₂O	Água
H⁺	Íon Hidrogênio
H₃O⁺	Íon Hidrônio
HCL	Ácido Clorídrico
H₂CO₃	Ácido Carbônico
HNO₃	Ácido Nítrico
K_a	Constante de Acidez ou Ionização
K_c	Constante de Concentração
K_w	Constante de Dissociação da Água
λ	Comprimento de Onda
ν	Frequência
LED	Diodo Emissor de Luz (Light Emitting Diode)
MeOH	Metanol
OH⁻	Íon Hidróxido
pH	Potencial de Hidrogeniônico
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
TEOS	Ortosilicato de Tetraetilo (Tetraethyl Orthosilicate)
TMOS	Ortosilicato Tetrametilo (Tetramethyl Orthosilicate)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Justificativa	18
1.2	Objetivos	19
1.2.1	Objetivo Geral	19
1.2.2	Objetivo Específicos	19
1.3	Estrutura do Trabalho	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Água	20
2.1.1	Aspectos Legais	21
2.1.2	Qualidade da Água.....	24
2.2	pH.....	24
2.2.1	Auto-ionização.....	26
2.2.2	pH e pOH	27
2.2.3	Ácidos e Bases Fortes.....	28
2.2.4	Ácidos e Bases Fracos.....	28
2.2.5	Solução Tampão	29
2.2.6	Importância de Medir o pH	31
2.2.7	Formas de Medir o pH.....	32
2.3	Sol-Gel	37
2.3.1	O Processo Sol-Gel.....	38
2.3.2	Surfactantes	39
2.3.3	Importância do Processo Sol-Gel.....	40
2.4	Filmes Finos	41
2.4.1	Propriedades do Filme	41
2.4.2	Secagem do Filme	42
2.5	Princípio Físico	43
2.5.1	Processo de Absorção de Energia	46
2.5.2	Estado Singlete e Triplete	48
2.5.3	Emissão da Energia Absorvida	50
2.6	Sensoriamento Químico Óptico.....	53
3	METODOLOGIA	56

3.1	Procedimento	56
3.1.1	Síntese do Filme Fino.....	56
3.1.3	Projeto e protótipo do sensor óptico	69
4	RESULTADOS.....	71
5	CONCLUSÃO	76
5.1	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	76
5.2	TRABALHOS DECORRENTES DESTA DISSERTAÇÃO.....	77
6	REFERÊNCIAS.....	78
APÊNDICE A – RESULTADO DA BUSCA NO BANCO DE DADOS DO INPI/BR E EM BASES DE BANCOS DE PATENTES INTERNACIONAIS		83
APÊNDICE B – PROTOCOLO DO PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE		84
APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO		85

1 INTRODUÇÃO

Nosso planeta possui três quartos de sua superfície coberta por água muito embora apenas uma pequena parcela, referente a água doce, pode ser utilizada para o desenvolvimento da maior parte das atividades humanas, sem a necessidade de fazer grandes investimentos para adequação das suas características, físicas, químicas e/ou biológicas, aos padrões de qualidade exigidos para cada tipo de aplicação (MIERZWA, 2002).

Dentre os vários parâmetros a serem analisados, o pH é de extrema utilidade, pois fornece inúmeras informações a respeito da qualidade da água. As águas superficiais possuem um pH entre 4 e 9. Às vezes são ligeiramente alcalinas devido à presença de carbonatos e bicarbonatos. Naturalmente, nesses casos, o pH reflete o tipo de solo por onde a água percorre. Em lagoas com grande população de algas, nos dias ensolarados, o pH pode subir muito, chegando a 9 ou até mais. Isso porque as algas, ao realizarem fotossíntese, retiram muito gás carbônico, que é a principal fonte natural de acidez da água. Geralmente um pH muito ácido ou muito alcalino está associado à presença de despejos industriais (ESTEVES, 1998).

O pH é padrão de potabilidade, devendo as águas para abastecimento público apresentar valores entre 6,0 e 9,5 (BRASIL, 2005). Este é um dos indicadores mais importantes de monitoramento de recursos hídricos superficiais ou subterrâneos. A acidez exagerada pode ser um indicativo de contaminações, enquanto o excesso de solubilização de sais também pode tornar a água imprópria para consumo devido à elevada dureza (BAIRD, 2004).

A medição do pH é realizada rotineiramente usando eletrodos de vidro. No entanto, a abordagem eletroquímica sofre muitas desvantagens, tais como interferências eletromagnéticas, dificuldade em miniaturização, e limitações quando se mede suspensões aquosas de matéria orgânica ou soluções com força iônica fraca. Os sensores ópticos de pH, comparados aos sensores eletroquímicos, permitem uma maior sensibilidade e seletividade, devido aos fenômenos de luminescência. Além disso, eles são insensíveis a interferência eletromagnética, não precisam de qualquer eletrodo de referência e são adequados para controle remoto e detecção descartável, o que é típico de aplicações *in situ* (FERRARI, ROVATI, et al., 2012).

A pesquisa envolvendo sensores ópticos é uma área que tem crescido muito nas últimas três décadas. Como consequência, durante os últimos anos houve um avanço significativo no desenvolvimento de sensores e biosensores ópticos para determinação de espécies de interesse químico e biológico. Além disso, muitos livros e revisões foram publicados, onde se destacam as vantagens da sensibilidade óptica comparadas com os outros métodos de transdução. Trabalhos recentes no campo dos sensores ópticos têm focado a busca por materiais com baixo custo, o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos miniaturizados (fontes de luz e detectores) e a detecção de multi-analitos (FERREIRA, 2009).

Novas tecnologias têm surgido particularmente na área de biosensores devido aos avanços na tecnologia de microfluídos e imagens. Embora os princípios ópticos usados nestes sensores não tenha mudado substancialmente com os anos, em muitos casos as plataformas de transdução sofreram consideráveis mudanças, gerando sensores com melhores propriedades, incluindo sensibilidade, estabilidade e seletividade. A melhora destas propriedades ocorre devido ao design da plataforma, o qual busca o desenvolvimento de um sensor óptico integrado altamente eficiente que combine a forma como a luz atinge a amostra e a funcionalidade intrínseca do sensor (FERREIRA, 2009).

O conceito do método óptico para medidas de pH consiste no fato que o feixe de luz incidente passa através do sensor e, portanto, interage com um filme fino preparado com um indicador químico, o qual altera a intensidade do feixe de luz, normalmente por absorção ou por luminescência. A luminescência pode ser observada quando ocorre a liberação de energia sob a forma de luz a partir de estados eletrônicos excitados que podem ser chamados de fluorescência ou fosforescência. Ambos fluorescência e fosforescência são pelo menos tri-paramétrico (ou seja, comprimento de onda de excitação, comprimento de onda de emissão e a intensidade de emissão). Intrinsecamente, luminescência é mais sensível do que a absorção como uma técnica de detecção, para muitas aplicações, os sensores a base em luminescência oferecem uma sensibilidade mais elevada do que os sensores à base de absorção (QAZI, MOHAMMAD e MUHAMMAD, 2012).

Ao processo químico, quando metálicos ou alcóxido de semi-metais ou seus derivados formam compósitos a temperaturas moderadas por meio de uma reação química que envolve a hidrólise seguida por policondensação, denomina-se sol-gel.

A matriz resultante tem área de superfície elevada, porosidade, inerte, e estabilidade a agentes químicos e físicos, e a transparência óptica varia na gama visível e ultravioleta (BRINKER e SCHERER, 1990).

Matrizes de sol-gel aparecem como uma técnica muito importante para a imobilização, aprisionamento, encapsulamento de grande variedade de materiais, tais como compostos orgânicos, inorgânicos, e biomoléculas (ZUSMAN, ROTTMAN, *et al.*, 1990). Tem sido amplamente utilizados como matrizes sólidas utilizando reagentes químicos e bioquímicos para sensores químicos e biossensores e, em particular sensores ópticos (JERÔNIMO, ARAÚJO e MOTENEGRO, 2007).

Os materiais sol-gel são candidatos ideais como hospedeiros para os reagentes analíticos, porque eles são sintetizados em baixas concentrações na temperatura ambiente permitindo a preparação de filmes finos porosos opticamente transparentes com propriedades sintonizáveis (WRIGHT e SOMMERDIJK, 2000).

O baixo custo e a alta qualidade óptica dos filmes produzidos a partir de uma única mistura de produtos químicos de síntese (one-pot), são particularmente adequados para a fabricação de alto volume e têm sido propostos para aplicações inovadoras, tais como embalagens de alimentos inteligente, e integrada a dispositivos optoeletrônicos, tais como multi-sensores de luminescência com base em óxido de metal semiconductor (JURMANOVIĆ, KORDIĆ, *et al.*, 2010).

1.1 Justificativa

Cada vez mais, o monitoramento e análise da qualidade da água de maneira rápida e prática torna-se algo indispensável para a população mundial, pois, por meio desses mecanismos, é possibilitado o fornecimento desse recurso natural essencial, seja como componente bioquímico de seres vivos, como meio de vida de várias espécies vegetais e animais além de ter profunda importância no desenvolvimento de diversas atividades econômicas, desde a agricultura até a indústria. Inúmeros estudos vêm sendo empreendidos na busca do desenvolvimento de novas tecnologias de sensoriamento remoto para medir a qualidade da água com a mínima quantidade de fatores limitantes.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Estudar o sensoriamento óptico de pH em água.

1.2.2 Objetivo Específicos

1. Estudar a técnica de medida por detecção de indicador colorimétrico;
2. Estudar o método de sol-gel para obtenção de filmes finos;
3. Desenvolver filmes finos pelo método sol-gel utilizando o bromocresol *purple* (BCP) como indicador químico fotossensível;
4. Estudar a aplicação de filmes finos para sensoriamento óptico através da análise do espectro de emissão da fluorescência;
5. Efetuar medidas ópticas de pH em água;

1.3 Estrutura do Trabalho

O trabalho é composto por cinco capítulos e seus subitens.

O capítulo introdutório versa sobre a importância do tema, a justificativa e os objetivos da dissertação e, por fim, a estrutura do trabalho.

No segundo capítulo, inicia-se a revisão bibliográfica sobre a água, aspectos legais, qualidade, indicadores; em seguida é fundamentado uma abordagem teórica sobre pH, auto ionização, ácido, bases, solução tampão importância e formas de se medir o pH; em seguida é apresentado o método sol-gel, filmes finos e suas propriedades e os processos físicos de absorção e emissão de energia finalizando pela técnica de sensoriamento químico óptico.

No terceiro capítulo, a metodologia é descrita por meio dos procedimentos e materiais utilizados. Inicia-se pela síntese do filme fino, finalizando pela apresentação do projeto e protótipo do sensor óptico.

No quarto capítulo são apresentados os resultados e discussões.

O quinto capítulo apresenta as conclusões do estudo, visando resumir os resultados e sugerindo recomendações para trabalhos posteriores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Água

A água (H_2O , HOH) é a molécula mais abundante na superfície da Terra, cobrindo, somente em sua forma líquida, cerca de 71% desta, além de estar presente em abundância na atmosfera terrestre, como vapor, e nos polos, como gelo. Está em equilíbrio dinâmico entre os estados líquido e gasoso nas condições ambientes de temperatura e pressão (21-23 °C, 1 atm). À temperatura ambiente, é um líquido fracamente azul, praticamente incolor, insípido e inodoro (FARIAS, 2006).

Durante séculos, a humanidade considerou a água como um recurso inesgotável, e a utilizou de forma predatória e insustentável. No século XX, o uso inadequado foi acirrado com a aceleração do crescimento populacional, o intenso uso pelos diversos ramos de atividades, dentre elas doméstica, agrícola e industrial. Estes fatores levaram a constatação de que a água se torna cada vez um bem mais escasso, necessitando de um uso racional e equilibrado, de modo a garantir a sua conservação e sustentabilidade. De fato, a escassez de água tem sido uma preocupação em escala global, pois o crescimento explosivo da população humana demanda um crescimento por água duas vezes mais rápido. Entretanto, a crise, de alguma forma, é um problema de gerenciamento, um caso de alocação e de distribuição, e não simples problema de suprimento (FARIAS, 2006).

Entre todos os elementos que compõem o universo, a água é aquela que melhor simboliza a essência do homem, constitui $\frac{3}{4}$ do nosso organismo, sendo um elemento essencial à vida. Contudo, apesar de ser abundante no planeta, a água possui uma disponibilidade pequena para uso humano. Ressalta-se que a maior parte da água disponível no planeta (97,5%) é salgada, sendo, portanto, inadequada para uso sem um tratamento, geralmente inviável economicamente. Assim, a água doce corresponde a pouco mais de 2,5% do volume total desse recurso, e apenas uma pequena parcela (0,27%) se apresenta sob forma facilmente utilizável pelo homem em rios e lagos (MAGALHÃES, 2004).

Em nível global, não há propriamente uma escassez hídrica, mas uma má distribuição espacial e temporal, que somada à distribuição irregular da população humana na terra, faz com que algumas regiões sofram permanentemente com a

falta desse recurso. Segundo o Informe das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos no Mundo, a disponibilidade global de água versus a população mundial mostra as disparidades existentes entre os continentes, com especial destaque para a pressão exercida sobre o continente asiático, que abriga 60% da população mundial e dispõe apenas de 36% dos recursos hídricos do mundo (UNESCO, 2003)

O Brasil possui a maior disponibilidade hídrica do Mundo, 13,8% do escoamento médio mundial, tendo em território nacional a produção hídrica de $182.170 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. Porém a sua distribuição ocorre de forma irregular entre as regiões. No Norte estão concentrados aproximadamente 70% da água disponível para uso, onde habita apenas 7% da população nacional; enquanto os 30% restantes distribuem-se desigualmente pelo país, para atender a 93% da população. A região Nordeste, onde vive cerca de 28% da população brasileira, dispõe de apenas 3% dos recursos hídricos nacionais (GALINDO, 2004).

Segundo MAIA (2002) a escassez se dá, principalmente, pela deterioração da qualidade da água, que inviabiliza a utilização de importantes mananciais e ocasiona uma demanda superior à oferta. Neste sentido, a água, por constituir-se num bem de primeira necessidade, essencial à vida tanto em sua dimensão individual quanto coletiva, e por ser um recurso escasso e finito, agravado pelo uso predatório e desigual, coloca para as atuais gerações a necessidade urgente de desenvolver mecanismos de gestão e conservação.

2.1.1 Aspectos Legais

Segundo LEAL (1998), o marco legal fundamental em relação à gestão dos recursos hídricos no Brasil, é o Código de Águas, estabelecido pelo Decreto Federal no. 24.643 de 10 de julho de 1934 e ainda em vigor.

Após este marco histórico na legislação nacional, destaca-se a promulgação da Constituição Federal, que revogou, por contradição, alguns dos artigos do Código de Águas. Cabe ressaltar a responsabilidade co-participativa da União, Estado e Distrito Federal, como citado no artigo 24, no que diz respeito à legislação sobre as florestas, caça, pesca, fauna, conservação da natureza, defesa do solo e dos recursos naturais, proteção do meio ambiente e controle da poluição. Esta

Constituição ainda previa o estabelecimento de uma Política Nacional de Recursos Hídricos e de um Sistema Nacional de Recursos Hídricos, que iniciou sua estruturação por meio do decreto em 1990, instituiu um grupo de trabalho para se estudar o assunto e, deste culminou a aprovação da Lei 9.433 de 8 de janeiro de 1997, que por sua vez definia, como um de seus objetivos, a criação de um Sistema de Informações de Recursos Hídricos, visando reunir, consistir, divulgar dados e informações qualitativas e quantitativas de todo o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, com a obtenção descentralizada de informações e coordenação unificada (SOARES, 2003).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – editou, em 1986, a Resolução nº. 20 que passou a figurar como a principal legislação destinada ao controle de poluição hídrica, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Em 17 de março de 2005, o CONAMA a reeditou, com algumas alterações, e esta ainda está em vigência, como Resolução nº. 357.

A legislação determina que a qualidade das águas esteja associada ao uso pretendido. Dessa forma, a qualidade de um segmento de corpo d'água é estabelecida de acordo com os usos preponderantes em um sistema de classes de qualidade. O estabelecimento do grau de qualidade (classe) de um segmento de corpo de água, ao longo do tempo, deve estar baseado em diagnósticos regionais, considerando-se dados socioeconômicos, uso do solo e usos pretendidos dos recursos hídricos, de modo a assegurar seus usos preponderantes (CETESB, 2003).

Os padrões de qualidade das águas determinados na Resolução nº. 357/2005 do CONAMA estabelecem limites individuais para cada substância em cada classe. O conjunto de parâmetros de qualidade de água, selecionado para subsidiar a proposta de enquadramento, deverá ser monitorado periodicamente pelo Poder Público. A classificação padronizada dos corpos de água possibilita que se fixe metas para atingir níveis de indicadores consistentes com a classificação desejada.

O enquadramento do corpo hídrico será definido pelos usos preponderantes mais restritivos da água, atuais ou pretendidos. Apesar desta consideração (na Lei Nº 6.938/81 da Política Nacional do Meio Ambiente, o enquadramento também é

entendido como instrumento de gestão) existem divergências em defini-lo como “instrumento” uma vez que representa uma meta ambiental a ser alcançada. De acordo com a legislação brasileira em vigor, Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Nº 357, de 17 de março de 2005, as águas do Território Nacional são classificadas, em treze classes de qualidade, as águas doces (salinidade inferior a 0,5%), salobras (salinidade entre 0,5% e 30%) e salinas (salinidade superior a 30%) (BRASIL, 2005).

As águas doces, objeto de estudo deste trabalho, são classificadas em cinco classes: Classe especial, Classe 1, Classe 2, Classe 3 e Classe 4. A Tabela 1 apresenta as classes de água doce e seus respectivos usos.

Tabela 1 – Classificação das águas doces, conforme seus usos, segundo a Resolução CONAMA Nº 357/2005

Classe	Águas destinadas:
Classe especial	• ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; • à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e • à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
Classe 1	• ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; • à proteção das comunidades aquáticas; • à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução do CONAMA nº. 274, de 2000; • à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e • a proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
Classe 2	• ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; • à proteção das comunidades aquáticas; • à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução do CONAMA nº. 274, de 2000; • à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e • à aquicultura e à atividade de pesca.
Classe 3	• ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; • à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; • à pesca amadora; • à recreação de contato secundário; e • à dessedentação de animais.
Classe 4	• à navegação; e • à harmonia paisagística.

Fonte: BRASIL (2005)

2.1.2 Qualidade da Água

Quando se utiliza o termo “qualidade da água”, é necessário compreender que esse termo não se refere, necessariamente, a um estado de pureza, mas simplesmente às características químicas, físicas e biológicas, e que conforme estas características são estipuladas diferentes finalidades para a água. Assim, a política normativa nacional de uso da água, estabelece parâmetros que definem limites aceitáveis de elementos naturalmente presentes, considerando os diferentes usos, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Alguns padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº 357/2005, para classificação de águas doces

Parâmetro	Unidade	Limites			
		Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Turbidez	UNT	40	100	100	-
pH	-	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0
Oxigênio Dissolvido	mg.L ⁻¹ O ₂	> 6	> 5	> 4	> 2
Demanda Bioquímica de Oxigênio	mg.L ⁻¹ O ₂	3,0	5,0	10	-
Nitrato	mg.L ⁻¹ NO ₃	10,0	10,0	10,0	-
Nitrito	mg.L ⁻¹ NO ₃ ⁻	1,0	1,0	1,0	-
Amônia	pH < 7,5	3,7	3,7	13,3	-
	7,5 < pH < 8,0	2,0	2,0	5,6	-
	8,0 < pH < 8,5	1,0	1,0	2,2	-
	pH > 8,5	0,5	0,5	1,0	-
Fósforo Total	Ambiente lântico	0,020	0,030	0,05	-
	Amb. intermediário	0,025	0,050	0,075	-
	Ambiente lótico	0,1	0,1	0,15	-
Cloreto Total	mg.L ⁻¹ Cl	250	250	250	-
Coliformes Termotolerantes	NMP/100mL	200	1.000	4.000	-

Fonte: BRASIL (2005)

2.2 pH

O termo pH (potencial hidrogeniônico) é usado universalmente para expressar o grau de acidez ou basicidade de uma solução. É a medida da concentração de íons hidrogênio H⁺ (em escala antilogarítmica). O conceito foi introduzido por S. P. L. Sørensen em 1909 definindo-o como:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (1)$$

O "p" vem do alemão potenz, que significa poder de concentração, e o "H" representa a atividade do hidrogênio $[\text{H}^+]$ em mol/dm^3 , ou seja, representa o simétrico do logaritmo de base 10 da concentração dos íons de hidrogênio $[\text{H}^+]$.

Como se pode ver, o pH é dado por um número positivo. Se não houvesse o sinal menos a afetar o logaritmo, o pH seria um número negativo devido aos valores normalmente muito pequenos de $[\text{H}^+]$. Repare-se que o termo $[\text{H}^+]$ na equação acima apenas diz respeito à parte numérica da concentração do íon de hidrogênio, pois não se pode determinar o logaritmo em unidades. Assim, tal como a constante de equilíbrio, o pH de uma solução é uma quantidade adimensional. Como o pH é simplesmente uma forma de exprimir a concentração do íon hidrogênio, as soluções ácidas e básicas a 25° C podem ser identificadas através dos seus valores de pH, como se segue:

- Soluções ácidas: $[\text{H}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} < 7,00$
- Soluções básicas: $[\text{H}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} > 7,00$
- Soluções neutras: $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 7,00$

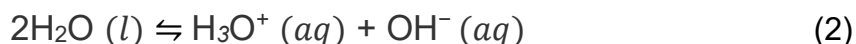
O balanço dos íons de hidrogênio e hidróxido (OH^-) determina quão ácida ou básica é uma solução. Na água quimicamente pura os íons H^+ estão em equilíbrio com os íons OH^- e seu pH é neutro, ou seja, igual a 7. Os principais fatores que determinam o pH da água são o gás carbônico dissolvido e a alcalinidade. A escala de pH é constituída de uma série de números variando de 0 a 14, os quais denotam vários graus de acidez ou alcalinidade. Valores abaixo de 7 e próximos de zero indicam aumento de acidez, enquanto valores de 7 a 14 indicam aumento da basicidade (MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

A escala de pH é logarítmica, o que significa que um aumento ou diminuição de um valor inteiro muda a concentração de dez vezes por um. Por exemplo, um pH de 3 é dez vezes mais ácido do que um pH de 4. Da mesma forma, um valor de pH de 3 é cem vezes mais ácido do que um pH de 5. De modo semelhante um pH de 11 é dez vezes mais básico do que um pH de 10.

Em 1887 Svante de Arrhenius propôs que as propriedades características de ácidos podem ser explicadas em termos de uma dissociação. Ele definiu ácidos como substâncias que entregam íons de hidrogênio à solução. Ele também apontou que a lei de ação de massas poderia ser aplicada a reações iônicas, tal como um ácido dissociando-se em íon de hidrogênio e um ânion carregado negativamente. Esta ideia foi seguida por Wilhelm Ostwald, que calculou as constantes de acidez (o símbolo moderno é K_a) de muitos ácidos fracos. Ostwald também mostrou que o valor da constante é uma medida da força de um ácido. Em 1894, a constante de dissociação da água (hoje chamada K_w) foi medida com o valor real de 1×10^{-14} . Em 1904, H. Friedenthal observou que a concentração de íons de hidrogênio pode ser utilizada para caracterizar as soluções. Ele também apontou que as soluções alcalinas também poderiam ser caracterizadas dessa forma, pois a concentração de íons de hidroxila foi sempre a concentração de íons de 1×10^{-14} / concentração de íons de hidrogênio. Muitos consideram que esta é a introdução real da escala de pH (WEIDGANS, 2004).

2.2.1 Auto-ionização

Devido à natureza anfotérica da água (isto é, atuando tanto como um ácido ou uma base), a água nem sempre permanecem como H_2O . Na verdade, duas moléculas de água reagem para formar íons hidrônio e hidróxido:



Isso também é chamado de auto ionização da água. A concentração de H_3O^+ e OH^- são iguais em água pura por causa da relação estequiométrica. A molaridade de H_3O^+ e OH^- em água são também ambos $1,0 \times 10^{-7}$ M a 25 °C. Por conseguinte, a constante de dissociação de água (K_w) mostra a condição de equilíbrio para a auto ionização da água, sendo o produto da molaridade do hidrônio e o íon hidróxido sempre $1,0 \times 10^{-14}$ (PETRUCCI, 2007).

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (3)$$

Esta equação também se aplica a todas as soluções aquosas. No entanto, K_w muda a diferentes temperaturas, o que afeta o pH. O H^+ e H_3O^+ muitas vezes são usados de forma intercambiável. A equação para o equilíbrio da água é:



- Se um ácido (H^+) é adicionado à água, o equilíbrio desloca-se para a esquerda ocorrendo diminuições da concentração de íons OH^- ;
- Se uma base (OH^-) é adicionada à água, o equilíbrio desloca-se para a direita e a concentração de H^+ diminui (CHRISTOPHER e MCCARTY, 2006).

2.2.2 pH e pOH

Uma vez que a constante de dissociação da água, K_w é sempre $1,0 \times 10^{-14}$, o pK_w é 14, e determina a gama da escala do pH. Como o pH é o logaritmo negativo da molaridade de H^+ , por conseguinte, o pOH é o logaritmo negativo da molaridade de OH^- e o pK_w é o logaritmo negativo da constante de dissociação da água. A partir destas definições temos as seguintes equações:

$$pH = -\log [H^+] \quad (5)$$

$$pOH = -\log [OH^-] \quad (6)$$

$$pK_w = -\log [K_w] \quad (7)$$

assim temos:

$$pK_w = -\log [1,0 \times 10^{-14}] \quad (8)$$

podemos concluir que $pK_w = 14$.

$$pK_w = pH + pOH = 14 \quad (9)$$

2.2.3 Ácidos e Bases Fortes

A ionização de ácidos fortes e bases fortes em soluções aquosas diluídas essencialmente se completa. Em soluções aquosas de ácidos fortes e bases fortes, a auto ionização da água ocorre apenas numa pequena extensão. Uma vez que só ocorre em pequena medida, a auto ionização da água é uma fonte insignificante de hidrônio e íons hidróxido. Sabendo isto, pode-se dizer que, para calcular a concentração de hidrônio numa solução aquosa de um ácido forte, o ácido forte é a principal fonte de íons hidrônio. Podemos dizer ainda que, ao calcular a concentração de hidróxidos numa solução aquosa de uma base forte, a base forte é a principal fonte de íons hidróxido. Isto é geralmente verdadeiro, a menos que as soluções de ácidos fortes e bases fortes sejam extremamente diluídas (SEGEL, 1976).

2.2.4 Ácidos e Bases Fracos

Os ácidos fracos se dissociam apenas parcialmente em soluções aquosas até atingir uma condição de equilíbrio, portanto, o quanto ele se dissocia é dado pela equação de equilíbrio para o ácido na solução (SEGEL, 1976):

$$K_a = \frac{[H_3O^{+}][A^{-}]}{[HA]} \quad (10)$$

onde:

- $[H_3O^{+}]$ é a concentração do hidrônio;
- $[A^{-}]$ é concentração da base conjugada;
- $[HA]$ é a concentração de ácido fraco.

As bases fracas também se dissociam apenas parcialmente, em soluções aquosas até chegar a um estado de equilíbrio. A equação para a dissociação parcial de uma base é, em seguida, a equação de equilíbrio para a base na solução (SEGEL, 1976):

$$K_b = \frac{[OH^-][B^+]}{[B]} \quad (11)$$

onde:

- $[OH^-]$ é a concentração do hidróxido;
- $[B^+]$ é o íon;
- $[B]$ é a base fraca.

2.2.5 Solução Tampão

O conceito original de ação tamponante surgiu de estudos bioquímicos e da necessidade do controle do pH em diversos aspectos da pesquisa biológica, como por exemplo em estudos com enzimas que têm sua atividade catalítica muito sensível a variações de pH. Neste contexto, em 1900, Fernbach e Hubert, em seus estudos com a enzima amilase, descobriram que uma solução de ácido fosfórico parcialmente neutralizado agia como uma “proteção contra mudanças abruptas na acidez e alcalinidade”. Esta resistência à mudança na concentração hidrogeniônica livre de uma solução foi então descrita por estes pesquisadores como “ação tamponante” (do inglês *buffering*). Seguindo esta constatação, em 1904, Fels mostrou que o uso de misturas de ácidos fracos com seus sais (ou de bases fracas com seus sais) permitia a obtenção de soluções cuja acidez (ou basicidade) não era alterada pela presença de traços de impurezas ácidas ou básicas na água ou nos sais utilizados na sua preparação, em decorrência de dificuldades experimentais tais como a ausência de reagentes e de água com elevado grau de pureza (PERRIN e DEMPSEY, 1974).

Hoje, o conceito de tampão é aplicado nas diversas áreas do conhecimento. Bioquímicos utilizam tampões devido às propriedades de qualquer sistema biológico ser dependente do pH; além disso, em química analítica e industrial, o controle adequado do pH pode ser essencial na determinação das extensões de reações de precipitação e de eletrodeposição de metais, na efetividade de separações químicas, nas sínteses químicas em geral e no controle de mecanismos de oxidação e reações eletrolíticas. Uma definição mais abrangente foi apresentada, recentemente, por HARRIS (1999): uma solução tamponada resiste a mudanças de pH quando ácidos

ou bases são adicionados ou quando uma diluição ocorre. Embora haja outros tipos de solução tampão, estas soluções são constituídas geralmente de uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada (exemplo: ácido acético e acetato de sódio), ou da mistura de uma base fraca e seu ácido conjugado (exemplo: amônia e cloreto de amônio).

2.2.5.1 Capacidade de Tamponamento

A capacidade tamponante de uma solução tampão é, qualitativamente, a habilidade desta solução de resistir a mudanças de pH frente a adições de um ácido ou de uma base. Quantitativamente, a capacidade tampão de uma solução é definida como a quantidade de matéria de um ácido forte ou uma base forte necessária para que 1,00 L de solução tampão apresente uma mudança de uma unidade no pH (SKOOG, WEST e HOLLER, 1996).

Esta habilidade em evitar uma mudança significativa no pH é diretamente relacionada à concentração total das espécies do tampão (ácidas e básicas), assim como à razão destas. É verificado que um tampão é mais efetivo a mudanças no pH quando seu pH é igual ao pKa, ou seja, quando as concentrações das espécies ácida e básica são iguais. A região de pH útil de um tampão é usualmente considerada como sendo de $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$ (OPHARDT e KRAUSE, 1983).

A razão fundamental de uma solução tampão resistir a mudanças de pH resulta do fato de que íons hidroxônio ou hidroxila quando adicionados a este tipo de solução, reagem quantitativamente com as espécies básicas e ácidas presentes, originando o ácido fraco e a base fraca, respectivamente. Intuitivamente, é fácil constatar que quanto maior a concentração das espécies do tampão, maior será a quantidade de íons hidroxônio ou íons hidroxila necessários para a conversão completa dessas espécies a ácidos fracos e bases fracas. Ao final desta conversão, a razão entre a espécie predominante e a de menor quantidade do tampão torna-se elevada e a solução deixa de ser um tampão (OPHARDT e KRAUSE, 1983).

2.2.6 Importância de Medir o pH

O pH interfere na estabilidade e solubilidade de metais tornando-os mais ou menos disponíveis à assimilação pelas plantas e animais, e do ponto de vista ambiental, os valores de pH devem manter-se entre 6 e 9 para um bom desenvolvimento aquático flora faunístico. Valores de pH afastados da neutralidade podem afetar a vida aquática e os microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico dos esgotos. O pH está relacionado diretamente como equilíbrio ácido-base (HILL, 1998).

Do ponto de vista químico, a medida do pH é um dos testes mais importantes para a caracterização físico-química da água e é utilizado praticamente em todas as fases do tratamento de efluentes ou da água potável. Alguns processos como: neutralização, coagulação, precipitação, desinfecção, controle da corrosividade e remoção da dureza, são dependentes do pH. Valores baixos de pH possuem potencial de corrosividade e agressividade nas peças e tubulações de abastecimento, enquanto que pH elevado, ocasionam incrustações. Em termos de saúde pública, não possui maiores implicações, a menos que os valores sejam extremamente baixos ou elevado, a ponto de causar irritação na pele ou nos olhos (VON SPERLING, 2005).

2.2.6.1 pH no Corpo Humano

Os fluidos corporais possuem determinada concentração de íons H^+ e mesmo um pequeno desvio da faixa normal, pode afetar gravemente muitos órgãos. O grau de acidez é uma importante propriedade química do sangue e de outros líquidos corporais. Normalmente, o sangue é discretamente alcalino, com um pH situado na faixa de 7,35 e 7,45 e contém cerca de 90 a 95% de água. O nosso corpo tenta a todo custo manter o pH sanguíneo dentro destes valores, extraindo minerais do organismo para manter o pH. Quando não consegue equilibrar o pH, o nosso corpo torna-se ácido e propenso à infestação por parasitas e todos os males que eles trazem. Um pH levemente alcalino do sangue aumenta a oxigenação das células e a imunidade, uma vez que, vírus e bactérias precisam de um meio ácido para sobreviver. Sendo assim, beber água com um pH neutro ou levemente alcalino

contribui, também, para que o nosso corpo mantenha o seu pH nos níveis adequados. Uma água mineral de boa qualidade deve ter um pH compreendido entre 7,0 e 7,5 (HILL, 1998).

2.2.6.2 pH na Indústria

O monitoramento da qualidade e do pH da água é de suma importância para a indústria, pois a água pode ter várias aplicações, sendo elas: matéria prima, em que a água é incorporada ao produto final, por exemplo, em indústrias de bebidas, cosméticos, entre outras; uso como fluido auxiliar, na preparação de soluções e reagentes químicos ou em operações de lavagem; geração de energia; fluido de aquecimento e resfriamento e transporte e assimilação de contaminantes, entre outros. A Água utilizada em processos industriais requer a pureza diferente da alcançada durante o tratamento de água potável (HILL, 1998).

2.2.7 Formas de Medir o pH

Medir ou alterar um pH é uma tarefa elementar para indústrias, estações de tratamento de água, laboratórios, etc. Alguns exemplos de indústrias: fermentação, fabricação de alimentos, controle de qualidade de produto, fabricação de produtos de limpeza e desinfecção, fabricação de ácidos para processos de corrosão, e reações químicas; de estações de tratamento de água: água potável, águas para processos industriais, águas de torres de refrigeração, e efluentes; de laboratórios: análise de substâncias, desenvolvimento de novos produtos, e controle de qualidade. A medida do pH de uma solução pode ser efetuada através dos métodos potenciométrico e colorimétrico (HILL, 1998).

2.2.7.1 Método Potenciométrico

O método mais utilizado para a medida do pH é o potenciométrico, através de um instrumento chamado pHmetro. O pHmetro é constituído por dois eletrodos conjugados: um indicador e outro de referência apresentado na Figura 1.

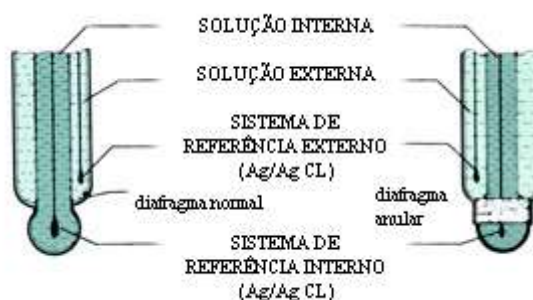


Figura 1 – Eletrodo para medida de pH

Fonte: CECHELERO (2007)

O eletrodo de referência possui um potencial constante e o indicador é aquele que adquire o pH da amostra em comparação com a referência. A membrana deste eletrodo, tem geralmente a forma de um bulbo, é fabricada a partir de um vidro especial de composição rigorosamente controlada. Esse vidro apresenta uma propriedade singular que o distingue dos vidros comuns: o contato com uma solução aquosa provoca uma modificação superficial da estrutura. Tudo se passa como se a água da solução transformasse a camada externa do vidro, inicialmente dura e compactada, numa película hidratada do tipo gel. Essa camada gelatinosa extremamente fina permite a penetração dos íons H^+ e, conseqüentemente, o aparecimento de uma voltagem (que irá ser medida pelo mini voltímetro), que é função linear do pH. Este tipo de eletrodo é conhecido como eletrodo de vidro, que na verdade, é um eletrodo do tipo “íon seletivo” (CECHELERO, 2007).

Para uma solução diluída, a atividade iônica medida será virtualmente a mesma que a concentração iônica, e, para soluções mais concentradas, dado o valor do coeficiente de atividade pode converter a atividade iônica medida na concentração correspondente. Este processo de se utilizar uma única medida do potencial de eletrodo para determinar a concentração de uma espécie iônica em solução designa-se como potenciometria direta. O eletrodo cujo potencial é dependente da concentração do íon a ser determinado é chamado de eletrodo indicador, e quando, o íon a ser determinado é diretamente envolvido na reação de eletrodo, diz-se que estamos tratando de um eletrodo de primeira espécie (CECHELERO, 2007).

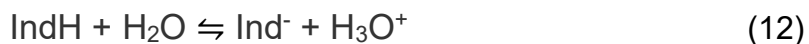
O objetivo de uma medição potenciométrica é obter informações sobre a composição de uma solução mediante ao potencial que aparece entre dois eletrodos. A medição do potencial se determina mediante condições reversíveis, de forma termodinâmica, e isto implica que deve deixar o tempo suficiente para alcançar o equilíbrio, extraindo a mínima quantidade de intensidade, para não influenciar sobre o equilíbrio que se estabelece entre a membrana e a solução da amostra. Para obter medições analíticas válidas em potenciometria, um dos eletrodos deverá ser de potencial constante e não pode haver mudanças entre um e outro experimento. O eletrodo que satisfaz esta condição é o eletrodo de referência. Em razão da estabilidade do eletrodo de referência, qualquer mudança no potencial do sistema será ocasionada pela contribuição do outro eletrodo, chamado eletrodo indicador ou de trabalho. O potencial registrado é na realidade a soma de todos os potenciais individuais, com seu sinal correspondente, produzido pelos eletrodos indicador e referência (CECHELERO, 2007).

A medida do pH pelo método potenciométrico não sofre interferências provenientes de cor, turbidez, matéria coloidal, oxidantes ou redutores. No entanto, sabões e materiais graxos podem cobrir o eletrodo de vidro, necessitando de lavagem periódica conforme instruções do fabricante (CECHELERO, 2007).

2.2.7.2 Método Colorimétrico

As mudanças de cor de soluções na presença de ácidos ou bases estão entre as observações mais antigas na química. A primeira escala de pH foi feita por Friedenthal, que listou indicadores sensíveis ao pH e suas propriedades (BUGGE, 1943).

Os indicadores são ácidos fracos ou bases, em que na maioria dos casos, a sensibilidade ao pH baseia-se numa cor ou na mudança de intensidade dado pelas equações (12) e (13). Normalmente, esta mudança de cor é devido à perda ou ganho de um H^+ do indicador provocando uma reorganização interna das ligações químicas (CECHELERO, 2007).



$$K_a = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{IndH}]} \quad (13)$$

Um indicador muito utilizado é a fenolftaleína (Figura 2). Em meio ácido, o equilíbrio é deslocado para a esquerda, devido o indicador capturar o excesso de H^+ , onde a forma incolor predomina. Em meio alcalino os OH^- livres consomem os H^+ e o equilíbrio se desloca para a direita, assim, aparece a forma colorida apresentado na Figura 3.

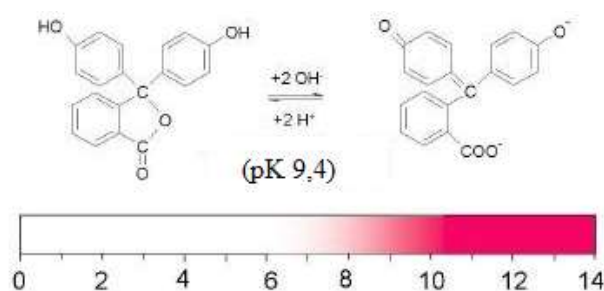


Figura 2 – Indicador fenolftaleína

Fonte: CECHELERO (2007)



Figura 3 – Fenolftaleína em meio ácido, neutro e básico

Fonte: PRÓPRIA

A característica fundamental de um indicador é que a forma dissociada ($\text{H}^+ + \text{I}^-$) e não dissociada (HI) apresentam cores diferentes. Portanto, dependendo do grau de dissociação uma gradação de cores pode ser observada e associada a um determinado valor de pH. Em todos os indicadores, a cor da solução dependerá da relação entre as concentrações das formas dissociadas e sem dissociar (Figura 4).

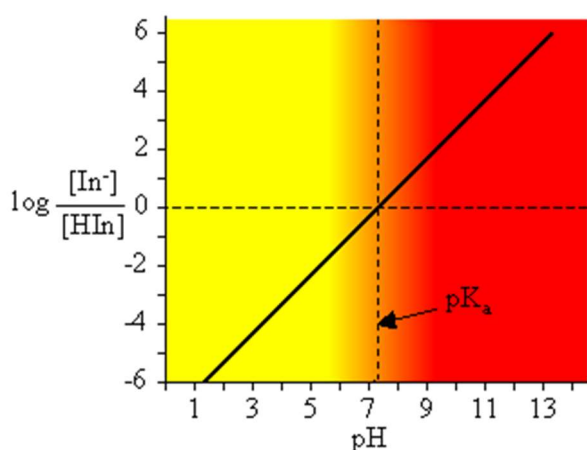


Figura 4 – Variação de cor de uma solução

Fonte: CECHELERO (2007)

De acordo com o tipo de indicador, a reação de dissociação pode ser descrita como:

- | | |
|--|--------------------------------|
| a) $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ | para os indicadores neutros |
| b) $\text{HA}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}$ | para os indicadores catiônicos |
| c) $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ | para os indicadores aniônicos |

Para a) temos:

$$K_c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad (14)$$

onde K_c é a constante de concentração do indicador, e $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$ e $[\text{H}^+]$ são as concentrações do indicador, a sua base conjugada e prótons, respectivamente. A constante de concentração está relacionada com a constante termodinâmica K_a e pelos coeficientes de atividade dos componentes individuais f_x conforme equação (15).

$$K_a = K_c \cdot \frac{f_{\text{A}^-} \cdot f_{\text{H}^+}}{f_{\text{HA}}} \quad (15)$$

Quando expresso na forma logarítmica, a equação de Henderson-Hasselbalch é obtida, como na equação (16).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} + \log \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} \quad (16)$$

A determinação eletroquímica de pH é baseada na medição da força eletromotriz de uma célula que tem um eletrodo reversível cujo potencial é linearmente dependente da atividade de íons de hidrogênio, e, portanto, sobre o pH. As medições ópticas são uma função linear da concentração de corante ($[A^-]$ ou $[HA]$), e não a atividade de íons de hidrogênio. Como o pH varia, as frações relativas das formas de ácido e de base são alteradas e estas alterações podem ser detectadas por meio de absorção ou de fluorescência ou de medições do tempo de vida. Portanto, a equação de Henderson-Hasselbalch com base na constante de concentração K_c é utilizada e as atividades são ignoradas, equação (17).

$$\text{pH} = \text{pK}_c + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (17)$$

2.3 Sol-Gel

Nas últimas décadas vários trabalhos têm reportado a importância do método sol-gel na produção de materiais na forma de bulk, nanoparticulados, filmes finos e fibras a temperaturas relativamente baixas (REISFELD, 2001; BRAGA, DIAS, *et al.*, 2015). Ebelman em 1845, foi o primeiro a produzir materiais através deste método, uma espécie de cerâmica transparente resultado de uma hidrólise em baixa temperatura do ácido silícico (GRAHAM, 1864). Porém, a produção dessas cerâmicas apresentou-se inviável devido à dificuldade em evitar fraturas durante o processo de secagem, que deveria ser longo, em torno de um ano, inviabilizando o método. Isso fez que com o método sol-gel fosse abandonado e dispensado para aplicações industriais durante o século XIX. Já no século XX, o método foi reformulado e passou a ser utilizado em escala industrial pela empresa Schott Glass,

na década de 60, não para produzir cerâmicas mas para cobrir vidros por multicamadas de óxidos metálicos. Na década de 30, Schroeder, utilizou essa técnica para recobrir vidros com material transparente com o intuito de corrigir o índice de refração (FRACOMBE, 1988).

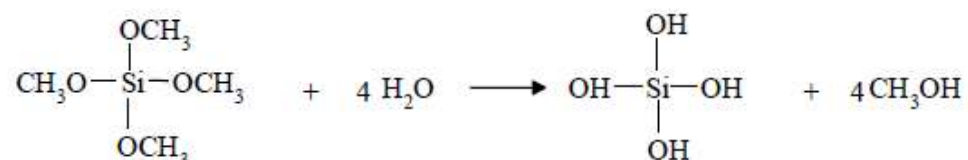
O termo sol-gel é assim chamado pelo fato de ser um processo que passa por duas fases de transição: uma solução coloidal (daí o termo sol) contendo partículas suspensas (com dimensões entre 1 e 100 nm) e um gel no qual é um sistema mais rígido, formado por partículas coloidais que encerram uma fase líquida. Deve ficar claro para o leitor, a partir de aqui, que o termo sol-gel, o qual é um método de produção de materiais cerâmicos a temperaturas relativamente baixas, será utilizado como designação para os materiais obtidos a partir desta técnica. Alguns pesquisadores tentaram definir o que exatamente era o sol-gel. A melhor delas foi dada por Hurd, que definiu o sol-gel como uma estrutura composta por um esqueleto de óxido metálico encerrado por uma fase líquida que preenche os seus espaços vazios o qual é também contínua, devido a sua porosidade (HURD e MILLER, 1931).

2.3.1 O Processo Sol-Gel

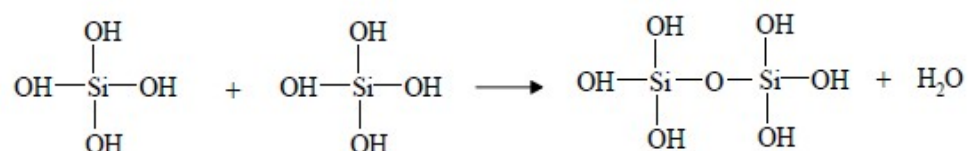
A produção de materiais pelo processo sol-gel é apresentada na Figura 5 e se dá de duas formas: pelo método coloidal, que se baseia na desestabilização de um sol, que é uma dispersão de partículas coloidais estável em uma fase líquida, para obter um gel por variação de pH e temperatura. A gelificação é, então, decorrente da agregação de partículas. O outro modo consiste da polimerização de um composto precursor hidrolisado, resultando em um gel polimérico, ou seja, numa única molécula que alcança dimensões macroscópicas de forma que ela se estenda através da solução. Nos dois casos o gel é formado por uma fase sólida, um reticulado tridimensional e contínuo, impregnado por uma fase líquida. Para que o processo sol-gel se inicie, o sol deve ter os seguintes componentes: precursor (sal e/ou alcóxido), solvente, água e um catalizador. No caso de sóis que empregam sais, a água é o próprio solvente. Entretanto para os casos de utilização de alcóxidos, os solventes, preferencialmente, álcoois, geralmente, com o mesmo radical do precursor alcóxido. Os precursores mais comumente empregados são o

ortosilicato de tetraetilo (TEOS) e o ortosilicato de tetrametilo (TMOS) (HENCH e WEST, 1990).

Hidrolise:



Condensação:



Policondensação:

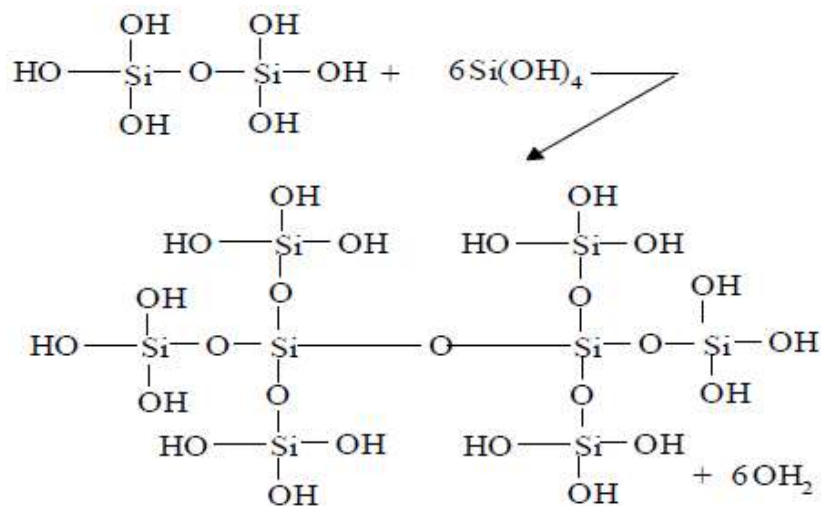


Figura 5 – Passos para obtenção do sol-gel

Fonte: EL-BASIONI (2013)

2.3.2 Surfactantes

Os surfactantes, ou tensoativos, são compostos que reduzem a tensão superficial de um líquido, o que permite mais fácil espalhamento e redução da

interface entre duas fases. Estas moléculas contêm duas regiões hidrofóbicas e hidrofílicas. A região hidrofóbica tem fracas interações com o solvente e é pouco dissolvida nesse solvente; inversamente, a região hidrófila tem fortes interações com o solvente e prefere dissolver nele. A região hidrofóbica de um surfactante é geralmente composta de uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos que são lineares ou ramificadas. Esta porção do surfactante tem uma interação fraca (sob a forma de forças de dispersão e de ligação de hidrogênio com as moléculas de água) em um ambiente aquoso. Na fase aquosa da massa, os surfactantes formam agregados, tais como micelas, em que as caudas hidrofóbicas formam o núcleo do agregado e as cabeças hidrofílicas se encontra em contato com o líquido envolvente (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

Os grupos de cabeça, região hidrofílica, pode ser classificada como catiônica, aniônica, não iônico ou zwitteriônico. Surfactantes aniônicos têm carga negativa nos grupos de cabeça quando dissolvido em água, e surfactantes catiônicos têm carga positiva nos grupos de cabeça. O grupo de cabeça dos surfactantes não iônicos não possui carga, mas é polar, muitas vezes baseada em uma cadeia curta polyoxyethy- lene chain, $-(C_2H_4O)_x-$. Surfactantes zwitteriônicos tem duas partes, positiva e negativamente, carregadas sobre o grupo de cabeça e, dependendo do pH da solução, pode atuar como catiônicos, aniônicos ou molécula não iônica. O grupo de cabeça polar ou iônico de um surfactante tem fortes interações com moléculas de água, incluindo interações dipolo-dipolo e íon-dipolo que resulta em o grupo de cabeça ser hidrofílico (MYERS, 1992).

Devido as características de absorção para gases, líquidos e interfaces sólidas os surfactantes têm sido amplamente estudados. Uma interface é definida como um limite entre duas fases; o limite está presente por causa da diferença em certas propriedades entre as fases. Os tipos comuns de interface incluem: gás-líquido, gás-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido e sólido-sólido (ROSEN, 1989).

2.3.3 Importância do Processo Sol-Gel

A importância do processo sol-gel frente aos processos convencionais de recobrimento é devida a sua facilidade de controle da microestrutura do filme depositado, ou seja, o volume e o tamanho dos poros, a área específica e também,

promover a formação de uma interface para intensificar a adesão entre a superfície metálica e o polímero orgânico empregado no revestimento. Um outro aspecto interessante é que o sol, obtido logo na primeira etapa processual, apresenta condições ideais para a preparação de filmes por processos convencionais, sendo os mais utilizados imersão (dip-coating) e rotação (spin-coating) (BALAMURUGAN e RAJESWARI, 2002).

2.4 Filmes Finos

Filmes finos desempenham uma função importante e essencial em todas as áreas tecnológicas uma vez que, alteram a superfície de um material conferindo-lhe propriedades diferentes das originais. Tem sido largamente utilizados, como camadas isolantes entre condutores, barreiras de difusão, células solares, entre outras. Apresentam uma espessura que vai desde alguns nanômetros até poucos micrômetros, suportados sobre a superfície de um substrato ou outro material, geralmente na forma plana. Os filmes finos podem ser obtidos por processos distintos incluindo imersão e rotação (TATSCH, 2000).

De uma forma geral, os filmes são formados pela condensação de átomos ou moléculas em um substrato. O processo de condensação tem seu início através da formação de pequenos aglomerados de materiais (núcleos) espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. À medida que esses núcleos crescem, eles começam a interagir uns com os outros levando à formação de estruturas maiores até a formação de um filme contínuo (TATSCH, 2000).

2.4.1 Propriedades do Filme

A adesão do filme depende de vários fatores, dentre eles, da força de ligação entre o revestimento e o material do substrato, das tensões locais, do modo de falha da adesão e, também da microestrutura da região da interface. A aderência de um filme depositado deve ser eficaz. Seu descolamento do substrato pode levar a falhas nas propriedades desejadas.

A aderência de um filme está intimamente ligada à limpeza e rugosidade do substrato. Se a superfície a ser revestida apresenta alguma sujeira, a ligação será

bloqueada pela sujeira ou, ocorrerá a ligação entre a superfície e a sujeira em vez de ocorrer entre a superfície e a solução de revestimento. No que diz respeito à rugosidade, ela provoca um aumento na área de contato facilitando a adesão do filme. Entretanto, quando a ela é excessiva, pode gerar defeitos de cobertura, prejudicando a adesão e, como consequência levando a falha no recobrimento.

A espessura do filme depende de vários parâmetros, entre eles a tensão superficial da superfície e solução, a taxa de retirada do substrato, a concentração e viscosidade da solução. A competição entre as várias forças atuantes na interface entre o substrato e a solução (viscosidade da solução, força de gravidade, força resultante da tensão superficial no menisco côncavo, força inercial na borda da camada líquida na região do depósito, gradiente de tensão superficial e a pressão) determina a espessura do filme (SOUTAR, FOKKINK, *et al.*, 2001).

A tensão interna de um filme também é uma propriedade muito importante, podendo ser de compressão ou de expansão. Filmes onde ocorrem forças de compressão tendem a expandir de forma paralela à superfície do substrato enquanto que, as forças de expansão levam o filme a contrair de forma paralela ao substrato (TATSCH, 2000).

2.4.2 Secagem do Filme

À medida que o filme é seco ele contrai em seu volume devido à evaporação. Uma vez que esse filme está aderido a um substrato e incapaz de reduzir seu volume nessa direção, a diminuição no volume é acompanhada pela redução da espessura. Quando finalmente o filme se solidifica e a tensão provocada não tem mais como ser liberada pelo fluxo, tensões de tração são geradas no plano do substrato. A tensão (σ) é dada por: (BRINKER e HURD, 1994):

$$\sigma = [E/(L - v)] [(f_s - f_r)/3] \quad (18)$$

onde E é o módulo de Young, v é a razão de Poisson, f_s é a fração volumétrica do solvente no ponto de solidificação e, f_r é a fração volumétrica do solvente residual no filme seco. O ponto de solidificação pode ser definido como sendo um filme polimérico correspondente à temperatura de transição vítrea. Dessa forma, a tensão

é proporcional ao módulo de Young e à diferença entre a fração volumétrica do solvente no ponto de solidificação e o filme seco.

A tensão do filme é bastante próxima da tensão capilar existente no líquido, ou seja, $\sigma \cong P_c$. Mesmo com essa tensão elevada é facilmente verificado que não existe formação de trincas em filmes cuja espessura se encontra na faixa de 0,5 a 1 μm . Para filmes que se ligam de maneira adequada ao substrato, a espessura crítica para a propagação de trincas ou mesmo, para o crescimento de fendas é dada pela equação (19):

$$h_c = (K_{lc}/\sigma\Omega)^2 \quad (19)$$

onde, h_c é a espessura crítica para a propagação da trinca ou para o crescimento de pequenas fendas, K_{lc} é a intensidade crítica da tensão e Ω é uma função dependente da razão do módulo elástico do filme e do substrato. No caso de filmes que apresentem uma espessura tão fina quanto h_c , a energia necessária para a propagação da trinca é superior à aquela proveniente do alívio da tensão próximo à trinca, conseqüentemente, as trincas não ocorrem. Em contrapartida, quando a espessura do filme excede h_c , as trincas ocorrerão (BRINKER e HURD, 1994).

Baseando-se nas equações (18) e (19) foram apontadas algumas estratégias para o impedimento do aparecimento de trincas (FEDERMAN, 2007):

- a) Aumentar a tenacidade à fratura (K_{lc}) do filme;
- b) Reduzir o módulo elástico do filme;
- c) Reduzir a fração volumétrica do solvente no ponto de solidificação e, finalmente,
- d) Reduzir a espessura do filme.

2.5 Princípio Físico

A radiação óptica é uma parte da radiação eletromagnética, como apresentado na Figura 6, podendo ser dividida em diferentes grupos correspondendo à radiação ultravioleta, a radiação infravermelha e a luz visível que é dividida entre as cores relevantes (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2006).

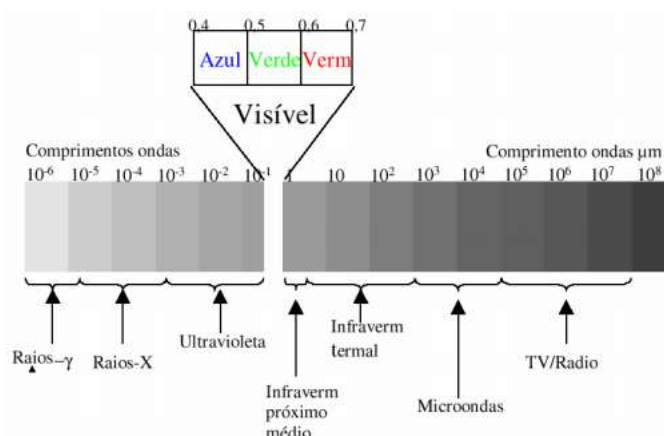


Figura 6 – Espectro eletromagnético

Fonte: FIGUEIREDO (2005)

A radiação eletromagnética é uma forma de energia, que transita através do espaço desacompanhada de matéria. A maioria das radiações eletromagnéticas não é polarizada, ou seja, possuem vetores elétricos e magnéticos em todas as direções perpendiculares à direção de propagação. A energia eletromagnética pode ser ordenada de maneira contínua em função de seu comprimento de onda ou de sua frequência, sendo esta disposição denominada de “espectro eletromagnético”. Este apresenta subdivisões de acordo com as características de cada região. Cada subdivisão é função do tipo de processo físico que dá origem a energia eletromagnética, do tipo de interação que ocorre entre a radiação e o objeto sobre o qual esta incide e da transparência da atmosfera em relação à radiação eletromagnética. O espectro eletromagnético se estende desde comprimentos de onda muito curtos associados aos raios cósmicos, até as ondas de rádio de baixa frequência e grandes comprimentos de onda (FIGUEIREDO, 2005). A Figura 7 representa a onda eletromagnética polarizada. Estas radiações são caracterizadas pelo seu comprimento de onda (λ) e sua frequência (ν).

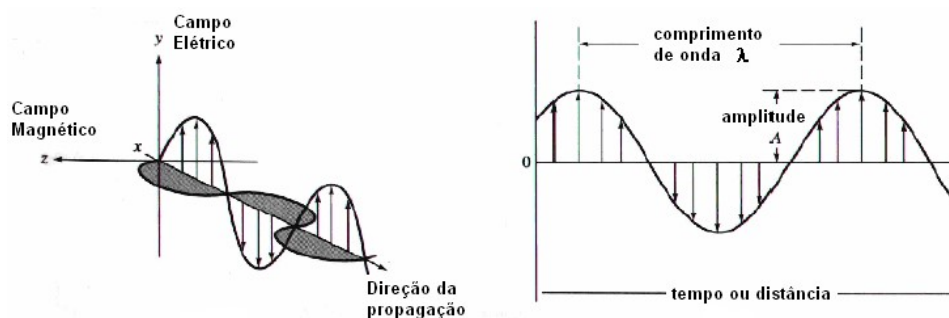


Figura 7 – Onda eletromagnética polarizada

Fonte: SKOOG, HOLLER E CROUCH (2006)

A frequência é uma propriedade intrínseca e característica de cada radiação, a velocidade e o comprimento de onda dependem da natureza do meio através do qual a onda eletromagnética permeia. Estes três fatores se relacionam como indicado na equação (20):

$$\lambda = \frac{V}{v} \quad (20)$$

onde v = frequência: o número de ciclos por unidade de tempo (ciclos por segundo, Hertz – Hz);

λ = comprimento de onda: distância entre um máximo ou mínimo sucessivo (m);

V = velocidade de propagação do meio (no vácuo $v = c = 2.9979.108 \text{ m/s}$)

Em algumas situações é necessária a utilização do número de onda:

v' = número de ondas por unidade de comprimento:

$$v' = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} \quad (21)$$

A forma quantizada da onda eletromagnética é chamada de fóton (quantum ou energia radiante). Esta energia é expressa através da equação de Planck, apresentada na equação (22): (RABEK, 1987)

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \nu' \quad (22)$$

Onde: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js = Constante de Planck.

2.5.1 Processo de Absorção de Energia

Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética (luz) ocorre uma transição eletrônica entre estados moleculares quantizados, ou seja, a molécula excitada é promovida para um estado de maior energia. Esta energia absorvida é a diferença entre a energia da molécula no seu estado fundamental (E_0) e a energia da molécula no estado final (E_1 , excitada), que é igual à energia de um fóton (GUILLET, 1985; LAMBERT, SHURVELL, *et al.*, 1976).

$$E_{\text{abs}} = E_1 - E_0 \quad (23)$$

Este processo de absorção também pode ser representado com uma equação elementar, onde M representa a molécula no estado fundamental e M^* a molécula no estado excitado: (GUILLET, 1985; LAMBERT, SHURVELL, *et al.*, 1976)



Durante a absorção deve haver uma interação específica entre a radiação incidente e o cromóforo, resultando em mudanças (indução) do momento dipolo da molécula durante a transição.

Os cromóforos são constituídos por grupos que contêm elétrons oriundos da ligação π e de orbitais n, sendo os maiores responsáveis pela absorção da radiação. Na Tabela 3 são apresentados alguns cromóforos e o valor máximo de comprimento de onda que estes cromóforos absorvem (RABEK, 1987).

Tabela 3 – Absorção de UV de cromóforos isolados

Cromóforo	Exemplo	Solvente	Comprimento de onda $\lambda_{\max}$ (nm)
C = C	1-hexeno	heptano	180
C $\equiv$ C	1-butino	vapor	172
C = O	acetona	ciclohexano	275
	tolueno	água	261

Fonte: RABEK (1987)

Os elétrons originais do orbital ligante π são promovidos para um orbital antiligante π^* de mais alta energia quando um fóton é absorvido. A remoção destes elétrons enfraquece a ligação se o orbital π for localizado.

Quando um fóton é absorvido, os elétrons originais do orbital ligante σ são promovidos para um orbital antiligante σ^* , como representa na Figura 8. Por causa da diferença de energia entre os orbitais σ e σ^* os elétrons requerem a absorção de um fóton de maior energia nesta transição que a exigida na transição π - π^* .

A remoção do elétron do orbital ligante σ deve resultar em um considerável enfraquecimento da ligação e a dissociação em radicais livres. Transições deste tipo ocorrem em moléculas orgânicas saturadas sob radiações normalmente abaixo de 300 nm (GROVA, 2007).

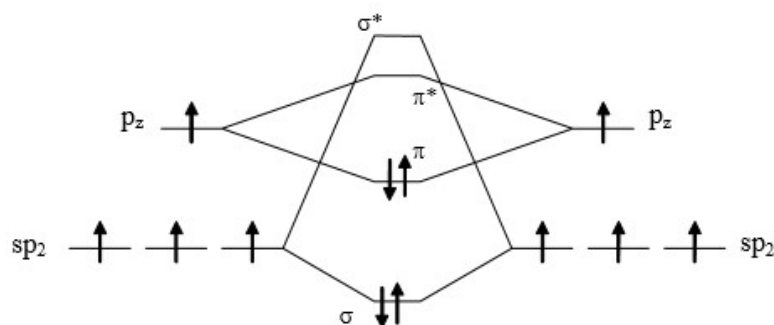


Figura 8 - Esquema de formação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono

Fonte: GROVA (2007)

2.5.2 Estado Singlete e Triplete

O estado eletrônico singlete fundamental (S_0) contém dois elétrons emparelhados e os estados singletes excitados ($S_1, S_2, \dots, S_i$) são obtidos após absorção de um fóton. Neste processo, um dos elétrons é deslocado para um orbital de maior energia, embora continuem emparelhados (GUILLET, 1985).

O espectro de absorção de uma molécula fornece informações a respeito do tempo de vida, energia e configuração eletrônica do estado singlete.

A excitação direta do estado singlete fundamental para o estado triplete de menor energia (T_1) através da absorção de um fóton é uma transição proibida. O estado excitado triplete de menor energia (T_1) é obtido principalmente por transições não radiativas chamada de cruzamentos intersistemas a partir do menor estado excitado singlete. Os estados triplete de maior energia ($T_2, T_3, \dots, T_i$) ocorre pela absorção de um fóton pelo elétron que estava no estado triplete de menor energia (T_1). Os elétrons no estado excitado triplete estão desemparelhados (GUILLET, 1985).

A configuração eletrônica com a maior multiplicidade de spin é mais estável. Por isso, o estado triplete de uma dada configuração eletrônica tem energia mais baixa que o correspondente estado singlete. Além disso, de acordo com o Princípio da Exclusão de Linus Pauling, dois elétrons com spins paralelos não podem ocupar o mesmo orbital molecular, conseqüentemente, ficam localizados em regiões diferentes do espaço, reduzindo a repulsão entre eles, diminuindo o nível de energia deste novo orbital (GUILLET, 1985).

2.5.2.1 Diagrama de Jablonsky

O Diagrama de Jablonsky, mostrado na Figura 9, representa os níveis de energia singlete e triplete para um elétron e os processos ópticos entre estes estados, através da absorção de energia a partir do seu estado fundamental.

O estado singlete fundamental de um átomo genérico (estado não excitado) é indicado por S_0 e os estados singlete excitados são representados por $S_1, S_2, \dots, S_i$ e o estado excitado triplete por $T_1, T_2, \dots, T_i$. Os estados excitados mais altos diferem entre si por pequenos incrementos sucessivos de energia. O nível de energia mais

alto (limite) de uma molécula é determinado pela energia requerida para a ionização ou para a dissociação de uma ligação química (GROVA, 2007).

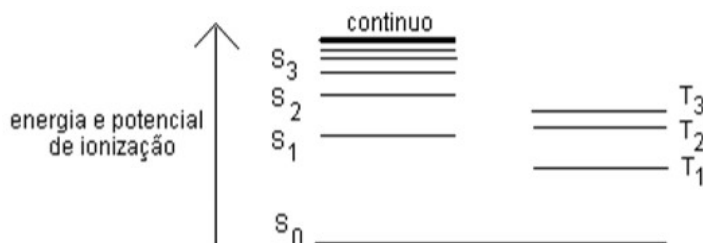


Figura 9 – Diagrama de níveis de energia

Fonte: GROVA (2007)

Em cada estado eletrônico molecular existe a possibilidade de existir mais de um nível vibracional e para cada nível vibracional existe uma série de níveis rotacionais possíveis (moléculas livres).

2.5.2.2 Diagrama de Franck-Condon

Este diagrama, mostrado na Figura 10, é aplicado estritamente para moléculas diatômicas. Os níveis de vibração de uma molécula triatômica podem ser representados por um diagrama tridimensional, enquanto que, as moléculas poliatômicas, nas quais muitas distâncias internucleares devem ser consideradas, não podem ser graficamente representadas.

O nível 1-1' representa o nível vibracional mais baixo correspondendo a separação interatômica para energias contidas em E₁ (energia no estado excitado).

Os níveis vibracionais mais altos correspondem à maiores energias contidas e maiores amplitudes da distância internuclear.

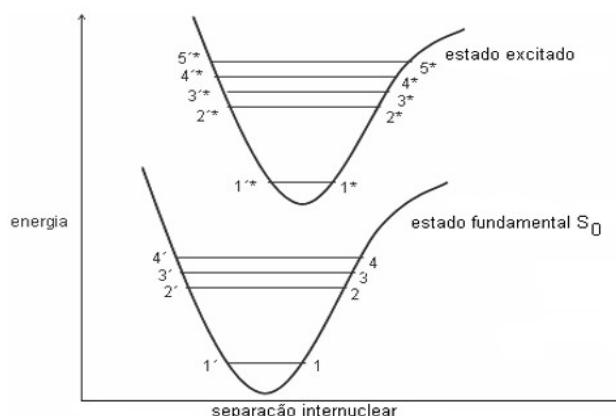


Figura 10 – Diagrama de Franck-Condon para dois estados eletrônicos

Fonte: GROVA (2007)

Os estados excitados singlete e triplete possuem energia, tempo de vida e estrutura definida, e os elétrons neste estado excitado são considerados espécies químicas diferentes dos elétrons do estado fundamental, portanto possuem um comportamento eletrônico diferente.

2.5.3 Emissão da Energia Absorvida

A energia de excitação de uma molécula pode ser dissipada de inúmeras maneiras, sendo estes processos fotoquímicos e fotofísicos. A Figura 11 apresenta as principais formas de dissipação da energia absorvida por uma molécula (GROVA, 2007).

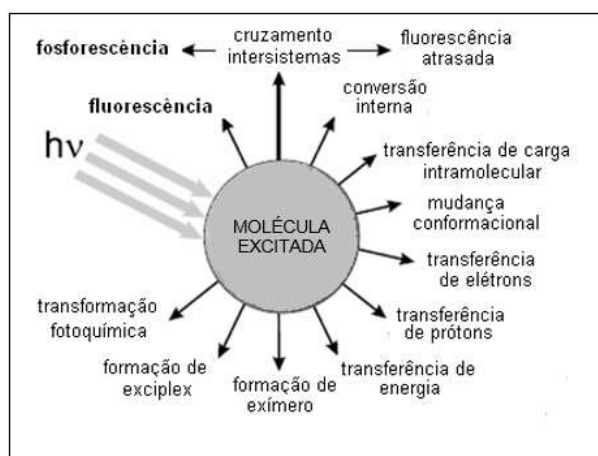


Figura 11 – Formas de dissipação de energia por uma molécula no estado excitado

Fonte: GROVA (2007)

Neste trabalho serão abordados apenas os processos fotofísicos, dentre os quais os processos mais importantes são: os processos radiativos e não radiativos e a transferência de energia.

2.5.3.1 Processos Radioativos

Uma molécula excitada eletronicamente pode perder energia de excitação pela emissão de radiação, fenômeno conhecido como luminescência.

Os dois tipos de luminescência que existem são:

- Fluorescência: processo rápido, aproximadamente 10^{-9} s, ocorre somente no decaimento dos elétrons de mesma multiplicidade de spin, ou seja, elétrons do estado singlete excitado que decaem para o estado singlete fundamental.

O espectro de emissão de fluorescência, apresentado na Figura 12, está localizado em comprimentos de ondas maiores (de menor energia) que os espectros de absorção devido à perda de energia do estado excitado através de relaxações vibracionais (10^{-12} s). Em alguns casos o espectro de absorção pode estar parcialmente sobreposto ao espectro de emissão (GROVA, 2007).

Em geral, diferenças entre níveis vibracionais do estado fundamental e excitados são similares, por isso o espectro de fluorescência, frequentemente, se assemelha a primeira banda de absorção. A distância (em comprimentos de onda) entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo da fluorescência é chamado de deslocamento de Stokes (GROVA, 2007).

- Fosforescência: processo mais lento, aproximadamente 1 s, com menor eficiência e com comprimentos de ondas maiores, ocorre com o decaimento entre estados de diferente multiplicidade de spin, ou seja, quando o elétron decai de estado triplete para o singlete fundamental.

2.5.3.2 Processos Não Radioativos

Estes processos podem ocorrer entre diferentes estados eletrônicos e são induzidos pela vibração molecular.

Os dois tipos de transição não radiativa são:

- Conversão interna (IC): decaimento para um estado eletrônico de menor energia, durante o processo de relaxação vibracional sem a emissão de fóton, este decaimento ocorre entre estados de mesma multiplicidade de spin, ou seja, $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ ou $T_3 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$. Em solução este processo é seguido por uma relaxação vibracional para o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico final e o excesso de energia pode ser transferido para o solvente durante colisões da molécula excitada com as moléculas de solvente vizinhas. A IC $S_1 \rightarrow S_0$ é possível, porém menos eficiente que $S_2 \rightarrow S_1$, pois a diferença de energia entre S_1 e S_0 é muito maior, mas mesmo assim pode competir com a emissão de fótons (fluorescência).
- Conversão intersistemas (ISC): o estado tripleto de menor energia se forma através do decaimento do estado singlete, que perde energia por vibração, ou seja, $S_1 \rightarrow T_1$.

A conversão interna e a conversão intersistemas, bem como o processo de fosforescência e de fluorescência estão representadas na Figura 12 (GROVA, 2007).

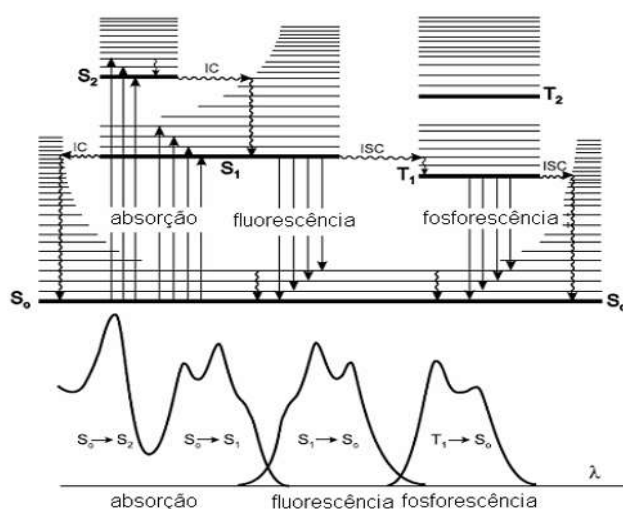


Figura 12 – Representação dos Processos fotofísicos

Fonte: GROVA (2007)

2.5.3.3 Fluorescência Atrasada

Um cruzamento intersistema contrário pode ocorrer, ou seja, $T_1 \rightarrow S_1$, quando a diferença de energia entre S_1 e T_1 for pequena e o tempo de vida de T_1 for grande o suficiente. O resultado é uma emissão de mesma distribuição espectral que a fluorescência normal, mas com um tempo de decaimento muito maior, pois a molécula esteve no estado triplete antes de emitir fóton do estado S_1 . Esta transição é termicamente ativada, consequentemente a eficiência aumenta com o aumento da temperatura.

Em soluções concentradas, a colisão entre duas moléculas no estado T_1 pode fornecer energia suficiente para permitir que uma delas retorne ao estado S_1 . Tais aniquilações triplete-triplete podem levar também a emissão de fluorescência atrasada (GROVA, 2007).

2.6 Sensoriamento Químico Óptico

Sensores químico óptico são dispositivos utilizados para monitorizar a concentração de algumas espécies químicas dentro de uma amostra de interesse. A eficiência de um sensor químico óptico depende fortemente da escolha adequada dos indicadores e das plataformas de detecção escolhidas para determinar o analito.

Nas situações em que uma substância a analisar não tem resposta óptica espectroscópica suficiente para controlar diretamente na amostra, a detecção pode ser conseguida através da introdução de um indicador apropriado para o sistema de detecção cujas propriedades espectrais refletem a concentração do analito. Praticamente todos os sensores de mediada por indicador conhecidos baseiam-se quer por absorção ou luminescência. Nos últimos anos, mediada por detecção do indicador foi baseada principalmente em matrizes de imobilização em fase sólida, onde o reagente corante pode ser absorvido, covalentemente ligados, ou simplesmente encapsulados numa matriz sólida que é permeável para o analito (MCDONAGH, BURKE e MACCRAITH, 2008).

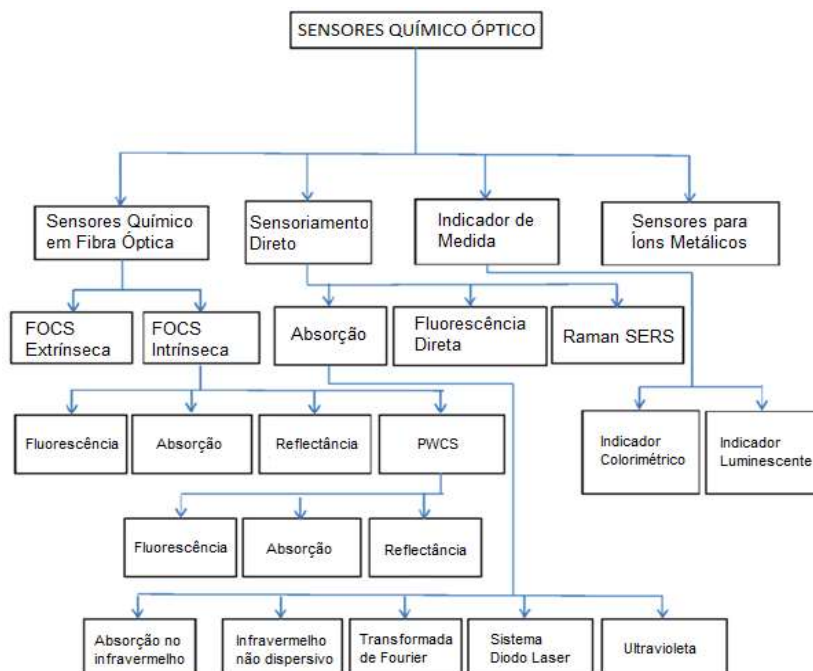


Figura 13 – Técnicas de sensoriamento químico óptico

Fonte: QAZI, MOHAMMAD E MUHAMMAD, (2012)

2.6.1 Técnica de medida por detecção de indicador colorimétrico

O esquema de detecção colorimétrico através de indicador pode ser utilizado quando a substância tem propriedades espectroscópicas que não são adequadas para monitorar diretamente. Esta técnica tem sido empregada com sucesso para determinar várias propriedades químicas, incluindo o pH e CO₂. Como a maioria dos sensores químicos óptico de pH relatados são operados em uma faixa estreita de pH, pesquisadores de todo o mundo estão tentando melhorar a faixa de pH operacional usando vários indicadores com diferentes constantes de equilíbrio ácido-base (pK_a) (QAZI, MOHAMMAD e MUHAMMAD, 2012).

Um nanosensor de pH com pK_a sintonizável para uma ampla gama de pH com base em vários indicadores foi desenvolvido onde as condições de pH para projetar sensores óptico com base em multi-indicadores também foi abordada, incluindo Δ pK_a entre os indicadores e também suas concentrações. O trabalho apresenta dois fluoróforos sensíveis ao pH (*fluorescein isothiocyanate dextran* (FITC-D) e *Oregon Green dextran* (OG-D)) e um fluoróforo de referência (*5-(and-6)-carboxy tetramethyl rhodamine dextran* (TAMRA-D)) foram aprisionados numa matriz

polimérica biocompatível para determinar o pH ao longo de uma gama dinâmica alargada de pH 4,0-7,5 (LIN e LIU, 2000). Num outro trabalho, um corante benzophenoneazo foi utilizado para monitorizar o pH ao longo do intervalo 7,9-9,3 (WANG, TANG e ZHANG, 2011).

Esquemas de detecção por mediada do indicador colorimétrico também podem ser empregados para determinar a concentração de CO₂ através da monitorização pKa em reações químicas onde o valor do pH depende da concentração de ácido carbônico (H₂CO₃) gerado pelo CO₂. Recentemente, uma camada de detecção à base de polímero para controlar o CO₂ foi relatada. A camada de detecção foi baseada no pKa do fenol e do seu derivado de *p-nitro-phenol*. Na presença de dióxido de carbono, tanto de fenol e o seu derivado de *p-nitro-phenol* foram sensíveis à protonação, o que resulta em mudanças na absorção e índice de refração (GOUVEIA, MARKOVICS, *et al.*, 2011).

Em outro trabalho, foram utilizados *α-naphtholphthalein*, *thymol blue* e *cresol red* para detecção de CO₂ (AMAO e KOMORI, 2005; AMAO e NAKAMURA, 2005).

3 METODOLOGIA

3.1 Procedimento

A Pesquisa foi realizada seguindo as etapas:

- Síntese dos filmes finos pelo método sol-gel;
- Elaboração do projeto, construção do protótipo e testes experimentais no Laboratório de Fotônica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do IFCE;

3.1.1 Síntese do Filme Fino

Os filmes finos foram sintetizados no Laboratório de Adsorção e Catálise (LANGMUIR/UFC). Os produtos químicos utilizados foram: Bromocresol *purple* $C_{21}H_{16}Br_2O_5S$ (BCP), dodecil sulfato de sódio $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (SDS), ortosilicato de tetraetilo $Si(OEt)_4$ (TEOS), ácido nítrico (HNO_3), ácido clorídrico (HCL), etanol C_2H_6O e metanol MeOH adquiridos da Sigma-Aldrich®. Todos estes produtos foram utilizados conforme foram recebidos, sem outras purificações. Para as amostras de pH, foram utilizadas soluções tampão padrão de pH adquiridas da Dinâmica®.

3.1.1.1 Bromocresol *Purple* (BCP)

Neste trabalho, o indicador de pH utilizado foi o bromocresol *purple* (BCP) ou 5',5"-dibromo-o-cresolsulfophthalein (Figura 14). BCP, um pó cristalino cinza rosado que é insolúvel em água e solúvel em álcool, é utilizado em laboratórios clínicos para determinação de albumina em soro. É também usado como uma adição a banhos de paragem de ácido utilizado no processamento fotográfico como um indicador de que o banho atingiu um pH neutro e tem de ser substituído.

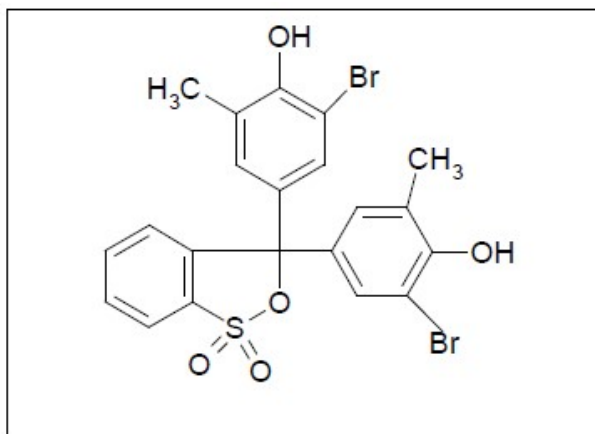


Figura 14 – Estrutura do BCP

Fonte: SIGMA-ALDRICH (2015)

Fórmula molecular: $C_{21}H_{16}Br_2O_5S$

Peso molecular: 540.22 g/mol

O BCP é estabilizado por ressonância (Figura 15). A constante de ionização, pK_a é de 6,2 e o intervalo de pH para mudança de cor é 5,2 - 6,8 (MORRISS, 1992).

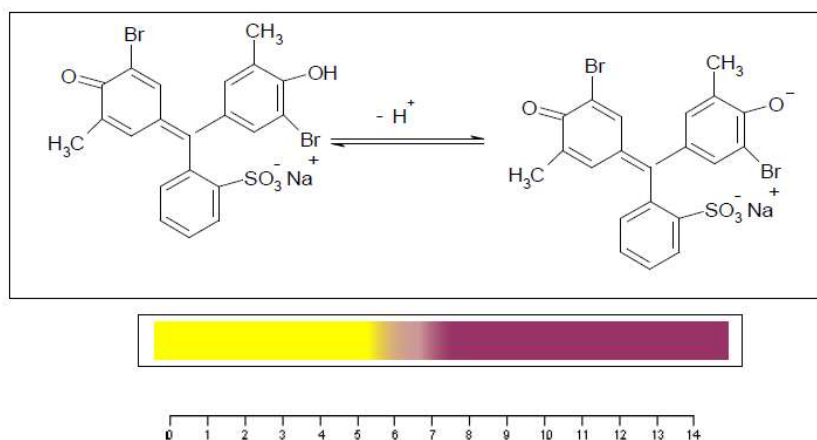


Figura 15 – Modelo de ressonância para o BCP estabilizado

Fonte: EL-BASIONI (2013)

3.1.1.2 Dodecil sulfato de sódio (SDS)

O Dodecil sulfato de sódio (SDS), estrutura molecular representada na Figura 16, é um surfactante aniônico e seus efeitos tem sido estudados na transmitância óptica, térmica e propriedades reológicas de metilcelulose (MC) em soluções aquosas (WANG, LI, *et al.*, 2006).

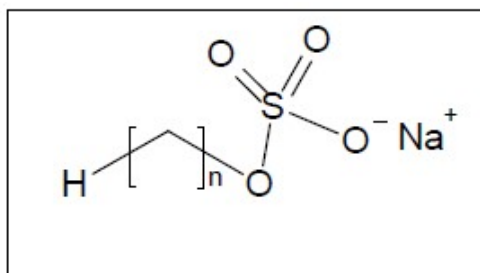


Figura 16 – Estrutura do SDS

Fonte: SIGMA-ALDRICH (2015)

Fórmula Molecular: $C_nH_{2n+1}SO_4Na$ ($n=12$)

O surfactante (ou tensoativo) é um composto caracterizado pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. Outra propriedade fundamental dos surfactantes é a tendência de formar agregados chamados micelas que, geralmente, formam-se a baixas concentrações em água.

Estas propriedades tornam os surfactantes adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases (WANG, LI, *et al.*, 2006).

A presença de SDS na preparação do filme fino altera a estrutura da rede de sílica aumentando a sua porosidade e, por conseguinte, aumentando a área de superfície. Isto implica que as moléculas do BCP estão fisicamente integradas na rede de sílica (EL-BASIONI, 2013).



Figura 17 – BCP integrado à rede de sílica pela ação do SDS

Fonte: EL-BASIONI (2013)

3.1.1.3 Ortosilicato de tetraetilo (TEOS)

O ortosilicato de tetraetilo (TEOS), estrutura molecular representada na Figura 18, atua na polimerização do sol-gel nas reações de hidrólise e condensação. A hidrólise ocorre quando TEOS e água são misturados num solvente mútuo, geralmente etanol (BUCKLEY, A. M. e GREENBLATT, M. , 1994).

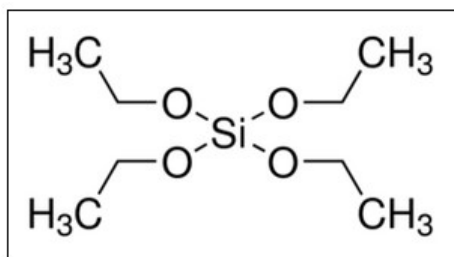


Figura 18 – Estrutura do TEOS

Fonte: SIGMA-ALDRICH (2015)

Fórmula Molecular: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

O TEOS tem como principal propriedade a facilidade de se converter em dióxido de silício. Esta reação ocorre mediante a adição de água. Através da adição de um álcool e um ácido, a estrutura química do TEOS é modificada passando a apresentar propriedades hidrofóbicas, também agindo como um aditivo especial que afetará as propriedades do sol-gel (IZUTSU, MIZUKAMI, *et al.*, 1997).

3.1.1.4 Ácido nítrico

O ácido nítrico, estrutura molecular representada na Figura 19, é um ácido de elevado grau de ionização e volátil à temperatura ambiente. Por ser um ácido bastante corrosivo, foi utilizado para tratamento dos substratos de sílica para tornar sua superfície rugosa a fim de melhor com a aderência do filme fino.

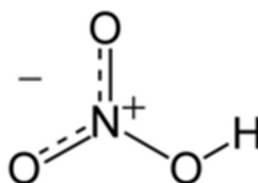


Figura 19 – Estrutura do ácido nítrico

Fonte: SIGMA-ALDRICH (2015)

Fórmula Molecular: HNO_3

3.1.1.5 Preparação do filme fino

Os filmes finos foram preparados pelo método sol-gel, em solução, em processo de duas etapas. Primeiramente, 5 mL de TEOS foi hidrolisado em condições ácidas com 2,5 mL de MeOH e 0,5 mL de HCl durante 1 hora, sob agitação contínua à temperatura ambiente (25 °C) (Figura 20).



Figura 20 – Primeiro passo de preparação do filme fino

Fonte: PRÓPRIA

Como um segundo passo, 0,054 g de BCP foi diluído em 1 mL de Etanol e, depois da completa dissolução, 0,029 g de SDS foi adicionado à solução (Figura 21). A fim de continuar o processo de sol-gel, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação contínua à temperatura ambiente durante 24 horas. Antes de ser utilizada no processo de revestimento, a solução foi deixada descansando em um recipiente fechado por uma semana.



Figura 21 – Segundo passo de preparação do filme fino

Fonte: PRÓPRIA

Substratos de sílica (7,5 cm x 1,2 cm x 0,1 cm) foram pré-tratadas antes da deposição do filme (Figura 22). Durante 2 horas, tais substratos foram tratados com ácido nítrico concentrado e então lavados com água deionizada e etanol, sendo então colocados para secar por 2 horas a 120 °C em uma estufa.



Figura 22 – Tratamento do substrato de sílica com ácido nítrico

Fonte: PRÓPRIA

Os filmes finos foram preparados com 100 µL da solução aplicado nos substratos sob movimento de rotação. O processo de revestimento foi realizado utilizando uma máquina de centrifugação com velocidade de rotação a 1900 rpm durante 25 segundos. Os substratos com as camadas revestidas, úmidas, foram deixadas para secar a 40 °C em uma estufa por 24 horas. Em seguida, foram deixadas à temperatura ambiente por mais 48 horas (Figura 23).



Figura 23 – Substrato de sílica com filme fino

Fonte: PRÓPRIA

Na Figura 24 é apresentado o fluxograma de preparação do filme fino.

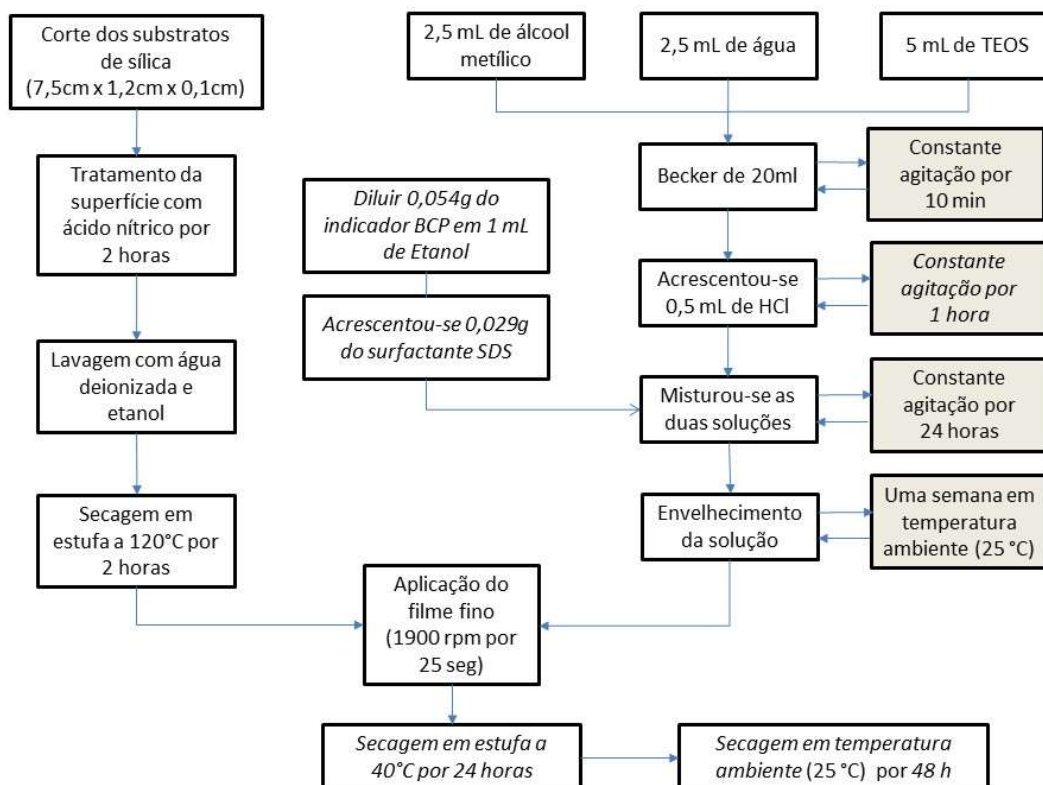


Figura 24 – Fluxograma de preparação do filme fino

Fonte: PRÓPRIA

3.1.1.6 Espectro de absorção do filme fino

O filme fino possui três faixas de absorção, para o neutro em 435 nm, para o ácido em 535 nm e básico em 595 nm. Duas transições foram observadas como mostrado na Figura 25 com a presença de dois pontos isobésticos em 493 nm. A primeira transição ocorre devido ao equilíbrio entre a forma ácida (cor vermelha) e forma neutra (cor amarela). A segunda transição ocorre devido ao equilíbrio entre a forma neutra (cor amarela) e forma básica (cor roxa) (EL-BASIONI, 2013).

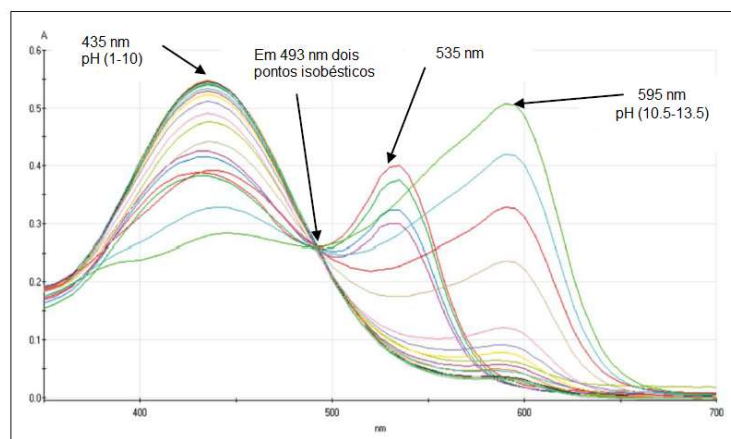


Figura 25 – Espectro de absorção do filme fino

Fonte: EL-BASIONI (2013)

3.1.2 Componentes ópticos

Neste trabalho, foi utilizado como fonte luminosa o dispositivo com lâmpada de LED modelo M470L2 da marca Thorlabs, visualizado na Figura 26.



Figura 26 – LED M470L2

Fonte: THORLABS (2015)

Na Figura 27 é apresentado o espectro de emissão do LED tendo como comprimento de onda 470 nm e largura de banda de 29 nm (THORLABS, 2015). Na Tabela 4 são apresentadas as especificações.

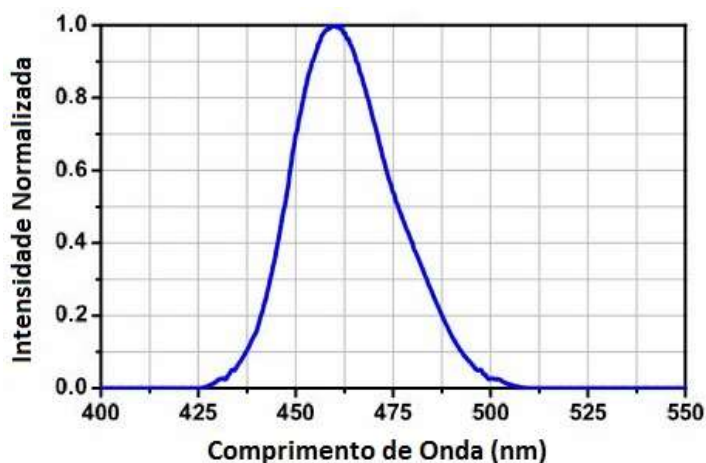


Figura 27 – Espectro do LED M470I2

Fonte: THORLABS (2015)

Tabela 4 – Especificações do LED M470I2

Especificação	Valor
Cor	Azul
Comprimento de onda	470 nm
Potência de saída (Min)	830 mW
Potência de saída (Padrão)	950 mW
Corrente Máxima (CW)	1600 mA
Voltagem	3.5 V
Largura de banda (FWHM)	29 nm

Fonte: THORLABS (2015)

Para leitura da fluorescência e conversão da energia óptica em uma corrente elétrica foi utilizado o fotodiodo SM05PD1A da marca Thorlabs, na faixa de 350 nm a 1100 nm, visualizado na Figura 28.



Figura 28 – Fotodiodo SM05PD1A

Fonte: THORLABS (2015)

Na Figura 29 é apresentado a curva de responsividade do fotodiodo utilizado neste trabalho. A responsividade de um fotodíodo é a medida da sua sensibilidade à luz, ou seja, é uma medida da eficácia da conversão da energia luminosa em corrente elétrica (THORLABS, 2015).

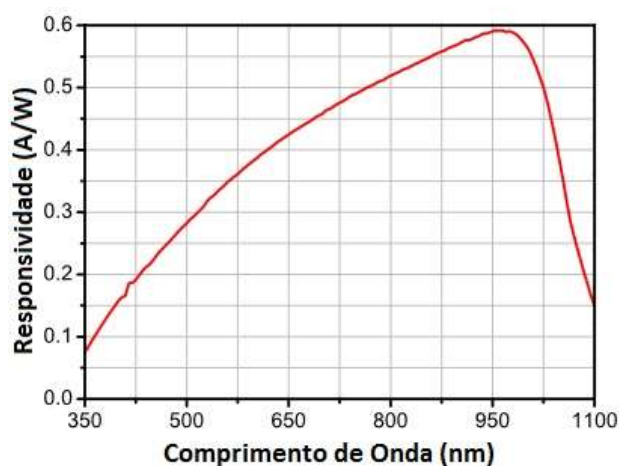


Figura 29 – Curva de responsividade do fotodiodo SM05PD1A

Fonte: THORLABS (2015)

Tabela 5 – Especificações do fotodiodo SM05PD1A

Especificação	Valor
Faixa de comprimento de onda	350 – 1100 nm
Comprimento de onda de pico	980 nm
Responsividade	0.637 A/W
Tempo de elevação/queda	10 ns / 10 ns

Fonte: THORLABS (2015)

Como selecionador de comprimento de onda foram utilizados filtros passa-banda de 600 nm (FB600-10), 632,8 nm (FL632.8-10) e 650 nm (FB650-10) da marca Thorlabs, visualizados na Figura 30 (a), (b) e (c). Os filtros são sistemas ópticos capazes de reduzir ou até mesmo bloquear completamente a intensidade da radiação incidente sobre eles em determinados comprimentos de onda ou em intervalos de comprimentos de onda. Eles são utilizados para modificar a transmissão de luz através de um sistema óptico, em uma determinada parte do espectro (THORLABS, 2015).



Figura 30 – Filtros passa-banda. (a) 600 nm; (b) 632,8 nm; (c) 650 nm

Fonte: THORLABS (2015)

Nas figuras e tabelas abaixo são apresentadas as curvas de transmissão, densidade óptica e especificações para os filtro utilizados neste trabalho.

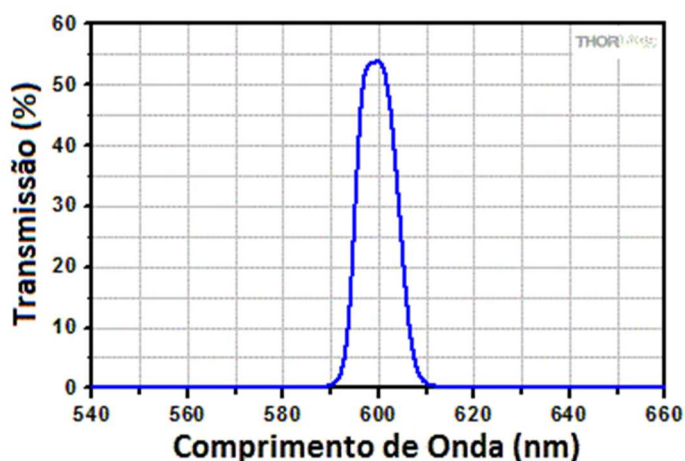


Figura 31 – Curva de transmissão para o filtro de 600 nm

Fonte: THORLABS (2015)

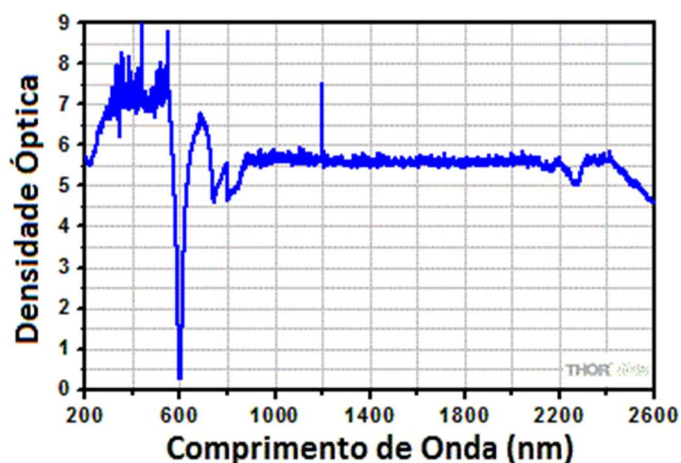


Figura 32 – Densidade óptica para o filtro de 600 nm

Fonte: THORLABS (2015)

Tabela 6 – Especificações do filtro de 600 nm

Especificação	Valor
Banda de passagem (CWL)	600 nm
Largura de banda (FWHM)	10 nm
Coeficiente de transmissão	50%
Transmissão fora da banda	< 0.01%
Faixa de bloqueio	200 - 1200 nm

Fonte: THORLABS (2015)

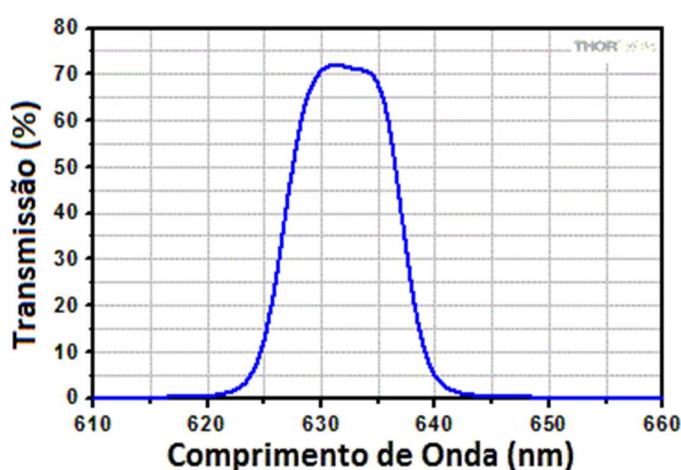


Figura 33 – Curva de transmissão para o filtro de 632,8 nm

Fonte: THORLABS (2015)

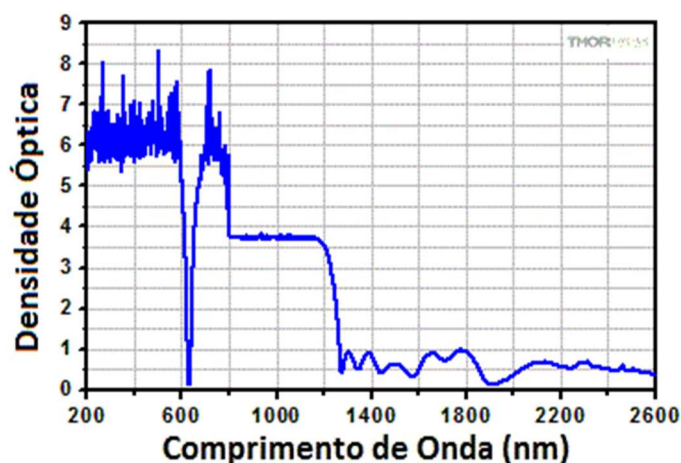


Figura 34 – Densidade óptica para o filtro de 632,8 nm.

Fonte: THORLABS (2015)

Tabela 7 – Especificações do filtro de 632,8 nm

Especificação	Valor
Banda de passagem (CWL)	632,8 nm
Largura de banda (FWHM)	10 nm
Coeficiente de transmissão	70%
Transmissão fora da banda	< 0.01%
Faixa de bloqueio	200 - 1100 nm

Fonte: THORLABS (2015)

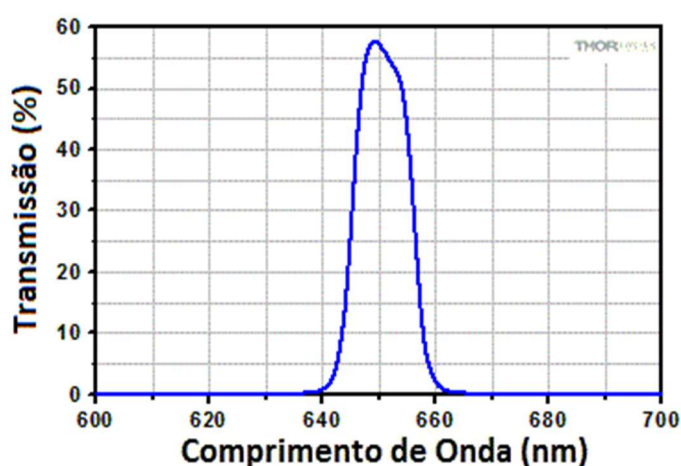


Figura 35 – Curva de transmissão para o filtro de 650 nm

Fonte: THORLABS (2015)

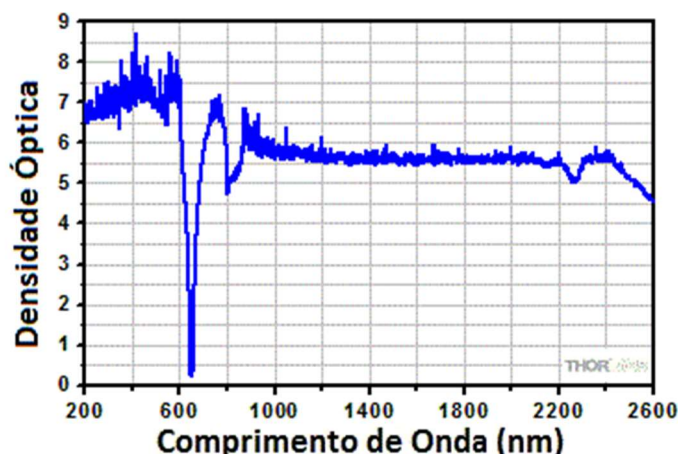


Figura 36 – Densidade óptica para o filtro de 650 nm

Fonte: THORLABS (2015)

Tabela 8 – Especificações do filtro de 650 nm

Especificação	Valor
Banda de passagem (CWL)	650 nm
Largura de banda (FWHM)	10 nm
Coeficiente de transmissão	50%
Transmissão fora da banda	< 0.01%
Faixa de bloqueio	200 - 1200 nm

Fonte: THORLABS (2015)

3.1.3 Projeto e protótipo do sensor óptico

Na Figura 37 é apresentado projeto do sensor óptico constituído por um receptáculo em formato de cubo, bipartido, cuja face superior contém um par de cavidades, onde cada cavidade possui proporções adequadas para receber o porta-filtro e um porta-cubeta. O porta-filtro possui formato retangular de acordo com a cavidade do receptáculo e na extremidade inferior é previsto um orifício que recebe um filtro óptico. Na extremidade superior, mais precisamente nas laterais de tamanho menor, são praticadas ranhuras para conformação de um ponto de pega, assim facilitando o manuseio da peça. O porta-cubeta possui formato de “U” com um orifício em uma das paredes em cujo interior recebe a cubeta e nesta é inserido o substrato com o filme fino inserido a 45° em relação a cubeta. Na face frontal do

receptáculo existe um orifício onde é inserido um dispositivo de iluminação com lâmpada de LED para iluminação da cubeta e em uma das paredes laterais, formando um ângulo de 90° outro orifício onde é enroscado um fotodiodo para leitura da fluorescência.

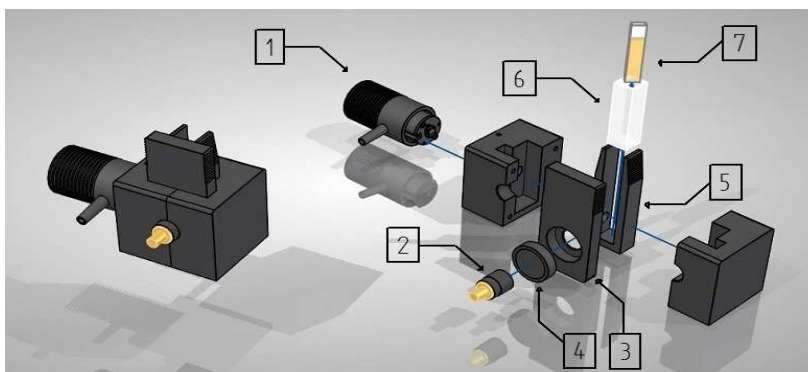


Figura 37 – Aparato experimental do sensor - sistema óptico

Fonte: PRÓPRIA

O sistema óptico (Figura 37) é constituído por: (1) LED; (2) Fotodiodo; (3) Porta-filtro; (4) Filtro óptico; (5) Porta-cubeta; (6) Cubeta de 3,5 mL para armazenamento das soluções padrão de pH; (7) Substrato de sílica com o filme fino inserido a 45° na cubeta.

Na Figura 38 é apresentado o protótipo do sensor óptico e um circuito de instrumentação eletrônica composto por amplificadores operacionais de baixo ruído e baixo off-set que são conectados ao dispositivo de aquisição de dados através de cabos.

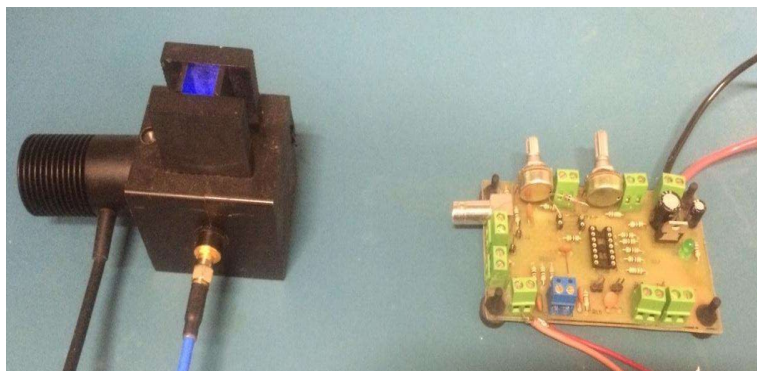


Figura 38 – Protótipo do sensor com circuito de instrumentação eletrônica

Fonte: PRÓPRIA

4 RESULTADOS

Para as análises foram utilizadas solução tampão padrão de pH 4, 7 e 10 e foram considerados três filtros, um em ressonância com o comprimento de onda de emissão do filme (632,8 nm), um deslocado em comprimento de onda à esquerda da ressonância (600 nm) e outro deslocado em comprimento de onda à direita da ressonância (650 nm).

Para os três filtros ópticos foram analisadas as seguintes situações: o substrato sem o filme fino; o substrato com o filme fino; e a diferença entre as respostas com e sem o filme fino.

Na Figura 39, são apresentadas as medidas do sensor utilizando como selecionador de comprimento de onda o filtro óptico de 600 nm em temperatura ambiente (25 °C).

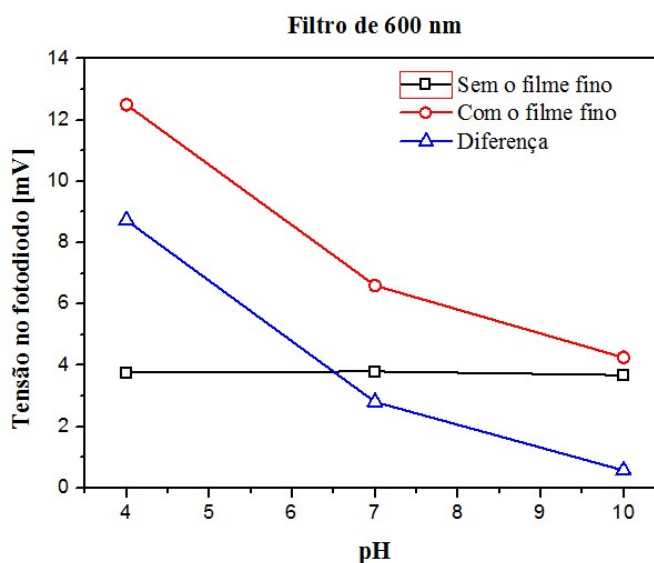


Figura 39 – Tensão no fotodiodo x pH de referência para o filtro de 600 nm

Fonte: PRÓPRIA

Por meio da figura, é possível analisar que, sem o filme fino, a tensão no fotodiodo é independente da amostra de pH de referência, apresentando um valor médio, aproximadamente constante, em torno de 3,75 mV. Com o filme fino, obteve-se uma tensão de 12,50 mV para o padrão de pH 4 e de 4,25 mV para o padrão de pH 10, resultando em uma variação de 8,25 mV. Para um padrão de pH intermediário, pH 7, foi obtida uma tensão de 6,60 mV. Na figura, observa-se ainda o

gráfico da curva diferença, que foi calculado subtraindo-se as tensões obtidas, considerando as análises para o substrato com filme fino e sem filme fino. Tal curva apresenta a resposta do sensor desconsiderando os efeitos de ruído gerados pelas reflexões internas para o sensor e pela resposta dos filtros ópticos.

Na Figura 40 são apresentadas as medidas do sensor utilizando como selecionador de comprimento de onda o filtro óptico de 632,8 nm. As curvas foram obtidas seguindo o mesmo procedimento adotado no caso anterior.

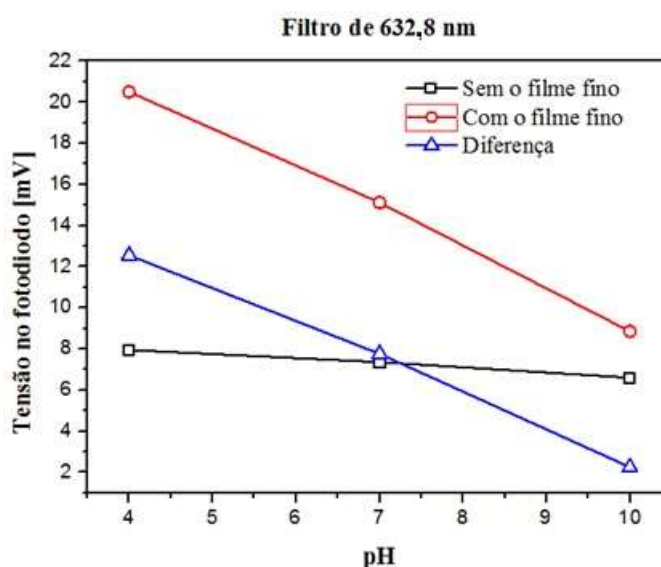


Figura 40 – Tensão no fotodiodo x pH de referência para o filtro de 632,8 nm

Por meio da figura, é possível analisar que, sem o filme fino, a tensão no fotodiodo é independente da amostra de pH de referência, apresentando um valor médio, aproximadamente constante, em torno de 7,30 mV. Com o filme fino, obteve-se uma tensão de 20,50 mV para o padrão de pH 4 e de 8,85 mV para o padrão de pH 10, resultando em uma variação de 11,65 mV. Para um padrão de pH intermediário, pH 7, foi obtida uma tensão de 15,12 mV.

Na Figura 41 são apresentadas as medidas do sensor utilizando como selecionador de comprimento de onda o filtro óptico de 650 nm. As curvas foram obtidas seguindo o mesmo procedimento adotado nos casos anteriores.

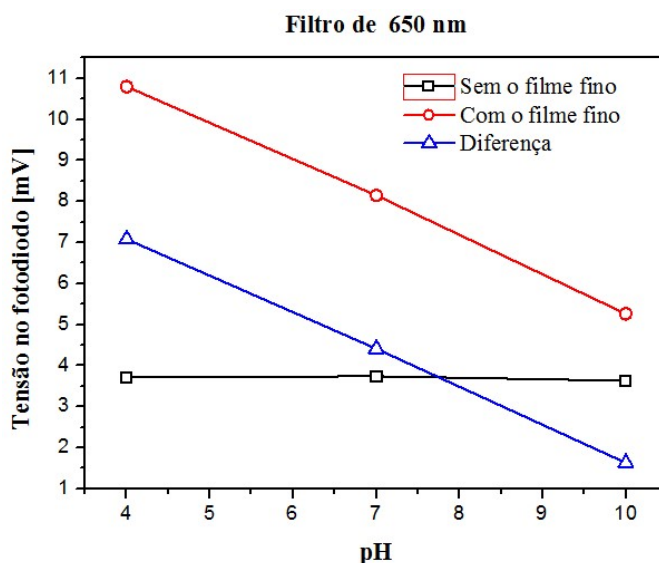


Figura 41 – Tensão no fotodiodo x pH de referência para o filtro de 650 nm

Fonte: PRÓPRIA

A partir da figura, pode-se observar que, sem o filme fino, a tensão no fotodiodo é independente da amostra de pH de referência, apresentando um valor médio, aproximadamente constante, em torno de 3,70 mV. Com o filme fino, obteve-se uma tensão de 10,80 mV para o padrão de pH 4 e de 5,26 mV para o padrão de pH 10, resultando em uma variação de 5,54 mV. Para um padrão de pH intermediário, pH 7, foi obtida uma tensão de 8,15 mV.

Na Tabela 9, são apresentados os valores de tensão obtidos no fotodiodo para o pH de referência 4, 7 e 10 utilizando os filtros de 600, 632,8 e 650 nm.

Tabela 9 – Valores de tensão no fotodiodo versus pH de referência utilizando filtros de 600, 632,8 e 650 nm.

Filtro (nm)	600			632,8			650		
	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH 10
Sem o filme fino	3,77	3,77	3,68	7,95	7,36	6,60	3,72	3,74	3,63
Com o filme fino	12,50	6,60	4,25	20,50	15,12	8,85	10,80	8,15	5,26
Diferença	8,73	2,83	0,57	12,55	7,76	2,25	7,08	4,41	1,63

Fonte: PRÓPRIA

Na Figura 42 são apresentadas curvas de resposta do sensor, substrato com filme fino, considerando os três filtros utilizados. Na Tabela 10, são apresentados os valores de tensão no fotodiodo para os três filtros utilizados.

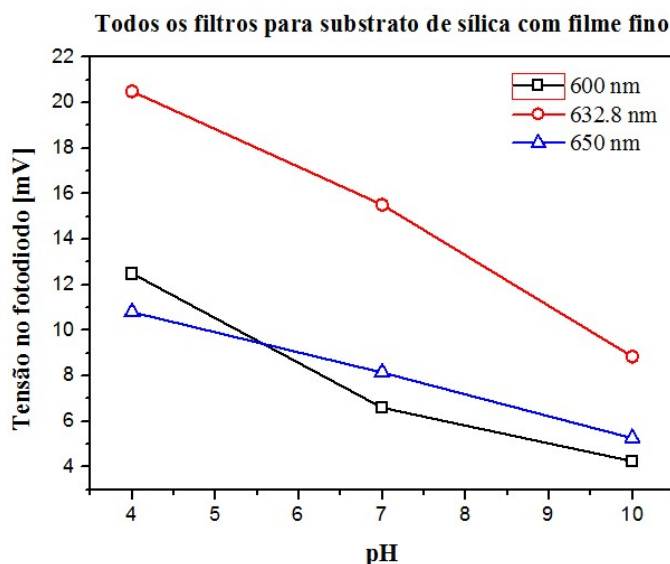


Figura 42 – Tensão no fotodiodo x pH de referência para o substrato com filme fino para todos os filtros

Fonte: PRÓPRIA

Tabela 10 – Valores de tensão no fotodiodo substrato com filme fino x pH de referência e a variação de tensão entre o pH 4 e 10 para todos os filtros

Filtro (nm)	pH 4	pH 7	pH 10	Δ pH 4-10
600	12,50	6,60	4,25	8,25
632,8	20,50	15,12	8,85	11,65
650	10,80	8,15	5,26	5,54

Fonte: PRÓPRIA

Em todas as medidas realizadas, a intensidade de fluorescência e, conseqüentemente, a tensão no fotodiodo foram maiores para menores valores de pH, pois as absorções do filme no comprimento de onda de excitação, 470 nm, é maior para menores valores de pH (EL-BASIONI, EL-ASHGAR, *et al.*, 2012).

O filtro de 632,8 nm apresentou uma variação de tensão no fotodiodo no valor de 11,65 mV (considerando os padrões de pH 4 e pH 10), sendo esta a maior diferença encontrada entre os filtros analisados. Para este mesmo filtro, as intensidades de fluorescências medidas foram maiores que para os demais filtros. Isso se deve ao fato de que é na faixa de 630 nm que ocorre a emissão de luz do indicador fluorescente aplicado ao filme fino, quando excitado no comprimento de onda de 470 nm.

Para o filtro de 632,8, além dos padrões de pH 4, 7 e 10, foram analisadas soluções de pH intermediários (5,5 e 8,5) obtidos através da mistura das soluções tampão (Figura 43). É possível observar uma resposta linear do sensor com curva de tendência dada por $y = -1,393x + 22,213$ e $R^2 = 0,992$.

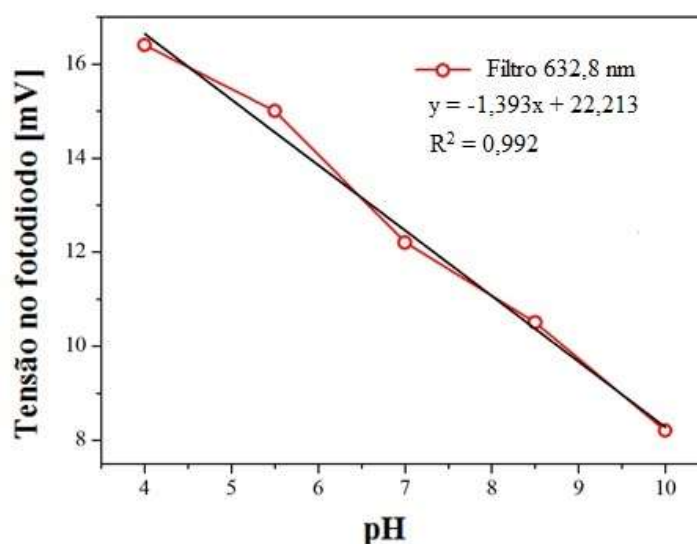


Figura 43 – Tensão no fotodiodo x pH para o substrato com filme fino para o filtro de 632,8 nm com pH de referência 4, 5,5, 7, 8,5 e 10

Fonte: PRÓPRIA

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi estudado a técnica óptica de medida por detecção de indicador colorimétrico para análise de pH em água.

O método sol-gel foi utilizado para preparação de filmes finos com o indicador químico fotossensível, bromocresol *purple*, depositados em substratos de sílica.

Desenvolveu-se, em laboratório, um protótipo que possibilitasse a realização de experimentos em bancada para obtenção de curvas de respostas através da análise do espectro de emissão dos filmes finos.

O filtro óptico de 632,8 nm, dentre os utilizados, foi o que apresentou melhor desempenho, representando, portanto, o filtro ideal para aplicação ao dispositivo sensor de pH para soluções padrão de pH na faixa de 4 a 10, apresentando a maior variação de tensão no fotodiodo (11,65 mV).

Para este mesmo filtro foram analisados padrões de pH intermediários (5,5 e 8,5) sendo observado uma resposta linear com curva de tendência dada por $y = -1,393x + 22,213$ e $R^2 = 0,992$.

Desta forma, comprovou-se a eficácia da técnica óptica de medida por detecção de indicador colorimétrico, da utilização de filmes finos obtidos pelo método sol-gel e do indicador químico fotossensível bromocresol *purple*, para medida de pH em água.

5.1 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas para trabalhos futuros, apresentamos as seguintes propostas:

- 1) Efetuar medidas de pH com diferentes temperaturas e turbidez.
- 2) Estudar a reprodutibilidade dos filmes.
- 3) Desenvolvimento de um sistema de comunicação à distância sem fio para permitir o monitoramento remoto de lagoas e açudes.
- 4) Transformar este sensor em um produto comercial, dando-lhe, além de um sistema de comunicação sem fio, uma estrutura protetora. Este processo já foi iniciado como se vê na requisição de patente e no

resultado das buscas em bancas de patente nacionais e internacionais presente nos apêndices. Além disso, devem ser realizados outros testes necessários para que o sensor tenha aplicação comercial e/ou industrial, como provas de conceito, testes de fadiga, entre outros.

5.2 TRABALHOS DECORRENTES DESTA DISSERTAÇÃO

- Apêndice A: Resultado da busca no banco de dados do INPI/BR e em bases de bancos de patentes internacionais.
- Apêndice B: Protocolo de depósito da patente.
- Apêndice C: Artigo publicado.

6 REFERÊNCIAS

- AMAO, Y.; KOMORI, T. Optical CO₂ sensor of the combination of colorimetric change of α -naphtholphthalein in poly(isobutyl methacrylate) and fluorescent porphyrin in polystyrene. **Talanta**, n. 66, p. 976–981, 2005.
- AMAO, Y.; NAKAMURA, N. An optical sensor with the combination of colorimetric change of α -naphtholphthalein and internal reference luminescent dye for CO₂ in water. **Sens. Actuators B Chem.**, n. 107, p. 861–865, 2005.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004.
- BALAMURUGAN, S. K.; RAJESWARI, S. Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications – in vitro study. **Trends Biomaterial Artificial Organs**, v. 16, p. 18-20, 2002.
- BRAGA, T. P. et al. Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 408-417, 2015.
- BRASIL. **Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde**. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005.
- BRINKER, C. J.; HURD, A. J. Fundamentals of sol-gel dip-coating. **Journal de Physique III France**, 1994. 1231-1242.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-Gel Science. **Academic Press**, New York, 1990.
- BUCKLEY, A. M. ; GREENBLATT, M.. The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. **J. Chem. Educ.**, v. 71, n. 7, p. 599, 1994.
- BUGGE, G. **Der Alchemist**. Berlin: Wilhelm Limpert, 1943.
- CECHELERO, G. S. S. **Sensores Eletroquímicos para detecção de íons e medida de pH baseados em filmes de silício poroso**. São Paulo: Disseetação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, 2007.
- CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do estado de São Paulo**. São Paulo: COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2003.
- CHRISTOPHER, G.; MCCARTY, E. V. **Journal of Chemical Education**. 752. ed. [S.l.]: [s.n.], v. 83, 2006.
- EL-BASIONI, A. I. Coated Sol-Gel Thin Films of some pH-Indicators, preparation and Characterization. **The Islamic University**, Gaza, 2013.

- EL-BASIONI, A. I. et al. Sol-Gel Thin Films Immobilized with Bromocresol Purple pH-Sensitive Indicator in Presence of Surfactants. **ISRN Analytical Chemistry**, n. 2012, 2012.
- ESTEVEZ, F. **Fundamentos da liminologia**. Rio de Janeiro: Interciência. FINEP, 1998.
- FARIAS, M. S. S. **Monitoramento da Qualidade da Água na Bacia Hidrográfica do Rio Cabelo**. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2006.
- FEDERMAN, S. R. **Recobrimento de aço inoxidável abnt 409 empregando filme fino bioativo obtido via sol-gel**. [S.l.]: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- FERRARI, L. et al. Disposable fluorescence optical pH sensor for near neutral solutions. **Sensors**, v. 13, n. 1, p. 484-499, 2012.
- FERREIRA, J. **Sensor de pH baseado em filmes de polímero conjugado e Sensor biológico baseado em filmes de ouro nanoestruturado**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- FIGUEIREDO, D. Conceitos Básicos de Sensoriamento Remoto, 2005. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 22 maio 2015.
- FRACOMBE, M. H. **Physics of thin films. Advances in Research and Development**. [S.l.]: Academic Pr, 1988.
- GALINDO, E. F. **A intersectorialidade como requisito para construção de uma Cidade Saudável: política de Saneamento e de Saúde no Recife (gestão 2001-2004) - Estudo de Caso**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Urbano). Recife: UFPE, 2004.
- GOUVEIA, C. J. et al. Colorimetric and Refractometric Measurements of Carbon Dioxide. **SPIE**, Braga, Portugal, 2011.
- GRAHAM, T. XV. Speculative ideas respecting the constitution of matter. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 27, n. 180, p. 81-84, 1864.
- GROVA, I. R. **Síntese e Caracterização Estrutural e Eletro-óptica do Poli(9,9'-n-di-hexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-2,5tiofeno)**. Curitiba, PR: Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, 2007.

- GUILLET, J. **Polymer Photophysics and Photochemistry na Introduction to the Study of Photoprocess in Macromolecules**. UK: Cambridge University Press, 1985.
- HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.
- HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. [S.l.]: Marcel-Dekker, 1997.
- HILL, M. G. **Química**. 5. ed. Lisboa, Portugal: [s.n.], 1998.
- HURD, C. B.; MILLER, P. S. **Studies on Silicic Acid Gels**. [S.l.]: J. Phys. Chem, 1931.
- IZUTSU, H. et al. **Preparation and characterization of porous silica spheres by the sol-gel method in the presence of tartaric acid**. 7. ed. [S.l.]: J. Maeter. Chem., 1997.
- JERÔNIMO, P. C.; ARAÚJO, A. N.; MOTENEGRO, M. C. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films. **Talanta**, v. 72, n. 1, p. 13-27, 2007.
- JURMANOVIĆ, S. et al. Organically modified silicate thin films doped with colourimetric pH indicators methyl red and bromocresol green as pH responsive sol-gel hybrid materials. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 8, p. 2234-2240, 2010.
- LAMBERT, J. B. et al. **Organic Strutural Analysis, Macmillian Publishing**. New York: Macmillan Publishing Company, 1976.
- LIN, J.; LIU, D. An optical pH sensor with a linear response over a broad range. **Anal. Chim. Acta**, n. 408, p. 49-55, 2000.
- MAGALHÃES, P. C. **O custo da água gratuita**. 211. ed. [S.l.]: Ciência Hoje, v. 36, 2004. 45-49 p.
- MCDONAGH, C.; BURKE, C. S.; MACCRAITH, B. D. Optical chemical sensors. **Chem. Rev**, v. 108, p. 400-422, 2008.
- MIERZWA, J. C. **O uso racional eo reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria estudo de caso da Kodak Brasileira**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2002.
- MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso reacional e reuso**. São Paulo: Oficina de textos, 2005.
- MORRISS, C. G. **Academic Press Dictionary of Science and Technology**. [S.l.]: Hardcover, 1992.

- MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**. New York: VCH Publishers, 1992.
- OPHARDT, C. E.; KRAUSE, P. F. Blood buffer demonstration. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 6, p. 493-494, 1983.
- PERRIN, D. D.; DEMPSEY, B. **Buffer for pH and metal ion control**. Londres: Chapman and Hall, 1974.
- PETRUCCI, E. A. **Self-ionization of Water and the pH Scale**. 7th. ed. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall: General Chemistry: Principles & Modern Applications, 2007.
- QAZI, H. H.; MOHAMMAD, A. B.; MUHAMMAD, A. Recent Progress in Optical Chemical Sensors. **Sensors (Basel, Switzerland)**, p. 16522–16556, 2012.
- RABEK, J. F. **Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications**. [S.I.]: Hardcover, 1987.
- REISFELD, R. Prospects of sol–gel technology towards luminescent materials. **Optical materials**, v. 16, n. 1, p. 1-7, 2001.
- ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- SEGEL, I. H. **Acid and Base**. 2. ed. Wiley: BK Book: Biochemical Calculations, v. 12, 1976.
- SIGMA-ALDRICH, 2015. Disponível em: <www.sigmaaldrich.com>. Acesso em: 27 abr. 2015.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. [S.I.]: Hardcover, 2006.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. Fundamentals of analytical chemistry. **Fort Worth: Saunders College**, 1996, n. 7, p. 205-209, 1996.
- SOARES, P. F. **Projeto e Análise de desempenho de redes de monitoramento da qualidade da água**. Maringá: Apostila do Programa de Mestrado da Geografia. UEM, 2003.
- SOUTAR, A. et al. **Sol-Gel antireflective coatings. SIMTech Technical Report (PT/01/002/ST)**. Surface Technology Group, Process Technology Division, 2001.
- TATSCH, P. J. **Deposição de filmes finos**. [S.I.]: V Oficina de Microeletrônica, 2000. 22 p.

THORLABS. **Thorlabs**, 2015. Disponível em: <<https://www.thorlabs.com>>. Acesso em: 18 set. 2015.

UNESCO. **United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. Water for people, water for life. Executive Summary of the UN World Water Development Report**. França: UNESCOWWAP, 2003.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2005.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas residuárias**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG, 2005.

WANG, Q. et al. Effects of SDS on the sol–gel transition of methylcellulose in water. **Polymer**, v. 47, n. 4, p. 1372-1378, 2006.

WANG, Y.; TANG, B.; ZHANG, S. A visible colorimetric pH sensitive chemosensor based on azo dye of benzophenone. **Dye. Pigment**, n. 91, p. 294–297., 2011.

WEIDGANS, B. M. **New fluorescent optical pH sensors with minimal effects of ionic strength**. [S.l.]: Universität Regensburg, 2004.

WRIGHT, J. D.; SOMMERDIJK, N. A. Sol-gel materials: chemistry and applications. **CRC press.**, v. 4, 2000.

ZUSMAN, R. et al. Doped sol-gel glasses as chemical sensors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 122, n. 1, p. 107–109, 1990.

APÊNDICE A – RESULTADO DA BUSCA NO BANCO DE DADOS DO INPI/BR E EM BASES DE BANCOS DE PATENTES INTERNACIONAIS

V) CONSIDERAÇÕES ACERCA DO RESULTADO DA BUSCA

O resultado desta busca tem o cunho de trazer alguns documentos mais recentes relacionados ao objeto da busca, em particular um sensor óptico de pH.

VI) CONCLUSÃO

Entendemos que o processo, tal como descrito nos documentos fornecidos por esta Universidade, **permite concluir pela viabilidade do o depósito de patente de invenção**, sendo que, determinados sensores localizados na busca apontam características diferenciadas da proposta ilustrada resumidamente na folha 1 desta pesquisa.

Desta forma, é possível elaborar um relatório de patente do sensor óptico de PH.

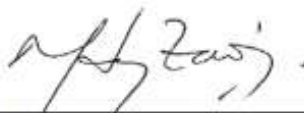
VII) ENCERRAMENTO:

Uma vez concluídas as pesquisas, dá-se por encerrado o presente trabalho, consubstanciado em 14 (quatorze) folhas impressas apenas no anverso, a última delas datada e assinada.

É importante salientar que particularmente o Brasil mantém em sigilo de 18 meses os documentos depositados. Portanto, não nos responsabilizamos por documentos que, porventura, tiverem sido depositados no prazo acima a contar da entrega deste resultado.

Como o INPI em suas buscas oficiais declara que “não se responsabiliza por documentos não encontrados no banco de patentes por motivos alheios e diversos”, somos obrigados a agir da mesma forma.

São Paulo, 15 de junho de 2015.



Maria Sylvia Spessoto Zaroni

Técnica em Propriedade Intelectual (Patentes e Marcas)

APÊNDICE B – PROTOCOLO DO PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE

< Uso exclusivo do INPI >


 INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 PROTOCOLO 1594
 29/10/2015 013150000272
 15:57 DECE

 BR 10 2015 027505 6

Espaço reservado para o protocolo Espaço reservado para a etiqueta Espaço reservado para o código QR



INPI
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Sistema de Gestão da Qualidade
 Diretoria de Patentes

	Tipo de Documento: Formulário	DIRPA	Página: 1/3
Título do Documento: Depósito de Pedido de Patente		Código: FQ001	Versão: 2
		Procedimento: DIRPA-PQ006	

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:
 O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas:

1. **Depositante (71):**
 - 1.1 Nome: INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
 - 1.2 Qualificação: AUTARQUIA FEDERAL
 - 1.3 CNPJ/CPF: 10744098000145
 - 1.4 Endereço Completo: RUA LÍVIO BARRETO, 94, JOAQUIM TÁVORA, FORTALEZA-CE
 - 1.5 CEP: 60130110
 - 1.6 Telefone: 85 34012328 1.7 Fax: 85 34012332
 - 1.8 E-mail: nit.ifce@gmail.com / nit@ifce.edu.br

☒ continua em folha anexa

2. **Natureza:**
 ☒ Invenção
 ☐ Modelo de Utilidade
 ☐ Certificado de Adição

3. **Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):**
 APERFEIÇOAMENTO INTRODUZIDO EM SENSOR ÓPTICO DE pH

APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO



Sensors and Actuators B: Chemical

Volume 223, February 2016, Pages 406–410



pH optical sensor based on thin films of sol–gel with bromocresol purple

Átila Pereira Timbó^a, Paulo Victor Ferreira Pinto^a, Hilton Andrade Pinho^a, Lucas Pinheiro de Moura^a, Jecol Bamutsha Chretien^a, Flávio Wanderley Viana^a, Rogério Guerra Diógenes Filho^a, Erandir Brasil da Silva^b, Marcos Erick Rodrigues da Silva^a, José Wally Mendonça Menezes^a, Glendo de Freitas Guimarães^a, Wilton Bezerra Fraga^a

^a Federal Institute of Education, Science, and Technology of Ceará (IFCE), Brazil

^b Federal University of Ceará (UFC), Brazil

Received 20 May 2015, Revised 9 September 2015, Accepted 11 September 2015, Available online 21 September 2015



Show less

doi:10.1016/j.snb.2015.09.066

Get rights and content