

## USO DE MEMBRANAS DE NAFION PARA A CONSTRUÇÃO DE SENSORES ÓPTICOS PARA MEDIDAS DE pH

Silvia Cristina Lopes Pinheiro e Ivo M. Raimundo Jr.\*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP

Recebido em 22/6/04; aceito em 4/1/05; publicado na web em 13/4/05

USE OF NAFION® MEMBRANES FOR THE CONSTRUCTION OF OPTICAL SENSORS FOR pH MEASUREMENTS. The behaviour of Nafion® polymeric membranes containing acid-base dyes, bromothymol blue (BB) and methyl violet (MV), were studied aiming at constructing an optical sensor for pH measurement. BB revealed to be inadequate for developing sensing phases due to the electrostatic repulsion between negative groups of their molecules and the negative charge of the sulfonate group of the Nafion®, which causes leaching of the dye from the membrane. On the other hand, MV showed to be suitable due to the presence of positive groups in its structure. The membrane prepared from a methanolic solution whose Nafion®/dye molar ratio was 20 presented the best analytical properties, changing its color from green to violet in the pH range from 0.6 to 3.0. The membrane can be prepared with good reproducibility, presenting durability of ca. 6 months and response time of 22 s, making possible its use for pH determination in flow analysis systems.

Keywords: optical sensor; optode; pH sensor.

## INTRODUÇÃO

Os sensores químicos de fibras ópticas, também conhecidos como optodos<sup>1,3</sup> ou optrodos<sup>4</sup>, combinam as vantagens oferecidas pelas fibras ópticas com sistemas químicos de transdução. Nestes sensores, a fase sensora (transdutor químico) é constituída por um reagente imobilizado, sensível e preferencialmente seletivo a um dado analito, que gera o sinal óptico, o qual é relacionado à concentração da espécie de interesse.

A imobilização de um reagente pode ser realizada fisicamente, por adsorção, oclusão ou atração eletrostática, ou quimicamente, através de ligação covalente<sup>5</sup>. A imobilização física do reagente por adsorção na superfície é a mais simples de ser efetuada, sendo assim, empregada com regularidade. Entretanto, tem como principal desvantagem o baixo tempo de vida útil do sensor, pois o reagente pode ser facilmente lixiviado, dado que sua interação com o suporte é relativamente fraca<sup>6</sup>. A oclusão do reagente em uma matriz polimérica, embora, a princípio, possa aumentar o tempo de resposta do sensor em função da espessura da membrana, permite a obtenção de fases sensoras de maior durabilidade, pois o reagente permanece preso no interior da membrana, sendo lixiviado com maior dificuldade<sup>5</sup>. A imobilização covalente do reagente<sup>2,7</sup> na matriz adequada é considerada eficiente, pois minimiza a perda do reagente por lixiviação. A literatura relata o uso de vários materiais poliméricos adequados para imobilizar o reagente covalentemente, sendo mais comumente usados os derivados da celulose<sup>2,8-13</sup>. As membranas assim obtidas oferecem optodos com tempos de resposta curtos, vida útil longa e grande estabilidade.

Os métodos que empregam sensores ópticos são baseados nas mudanças das propriedades ópticas do reagente imobilizado, por meio de medidas de reflexão, dispersão, difusão de luz, interferência, absorção, refração e difração. Quando um destes fenômenos acontece, as mudanças nas propriedades ópticas resultam na modulação de uma ou mais das seguintes propriedades: comprimento de onda (cor), amplitude, fase ou polarização<sup>14</sup>. O princípio de funcionamento básico dos optodos é simples. A luz de uma fonte apro-

priada é introduzida dentro da fibra óptica e guiada para a região onde interage com a fase sensora. Esta interação resulta em uma modificação do sinal óptico, que está relacionado à informação química desejada; o sinal volta pela mesma ou outra fibra, sendo guiado até um sistema de detecção de luz, para ser medido<sup>5</sup>.

Um grande número de optodos tem sido desenvolvido para determinação de diversos analitos, possibilitando o desenvolvimento de métodos rápidos, versáteis e confiáveis. Eles são capazes de monitorar contínua ou semicontinuamente estes analitos, fornecendo informações em tempo real<sup>5</sup>. Os optodos têm sido utilizados para medir pH, oxigênio, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e de enxofre, espécies de interesse clínico (glicose, uréia), vapores de solventes orgânicos, narcóticos, compostos organoclorados, umidade e metais, dentre outras espécies<sup>14</sup>.

Em comparação com eletrodos convencionais, os optodos podem oferecer algumas vantagens<sup>1,5,15,16</sup>, relacionadas às propriedades intrínsecas destes sensores<sup>14</sup>, que incluem imunidade a ruídos elétricos e campos magnéticos, maior facilidade para miniaturização, maior flexibilidade e possibilidade de monitoramento contínuo e remoto. Entretanto, podem apresentar tempos de resposta longo (transferência do analito da solução para a fase sensora) e baixa durabilidade, como consequência da lixiviação do reagente imobilizado e/ou fotodecomposição<sup>6</sup>.

A complexidade da instrumentação necessária aos sensores químicos de fibras ópticas depende das características e da aplicação do sensor. Um conjunto completo de componentes (para uso com métodos de absorção, reflectância ou luminescência) em geral envolve fonte de radiação eletromagnética; “chopper” óptico; seletor de comprimento de onda; detector; amplificador “lock-in” e computador. O “chopper” óptico é empregado para modular o sinal, evitando, assim, a interferência da radiação ambiente nas medidas. O amplificador “lock-in” tem a função de recuperar a informação a partir do sinal modulado<sup>17</sup>. Uma descrição detalhada sobre os componentes empregados no desenvolvimento de sensores ópticos pode ser encontrada em livros texto de Química Analítica Instrumental<sup>18</sup>. Apesar de vários arranjos apresentarem certa complexidade, em vários sistemas<sup>19</sup> é possível utilizar instrumentação de maior simplicidade e de baixo custo, incluindo diodos emissores de luz e fotodiodos.

\*e-mail: ivo@iqm.unicamp.br

O eletrodo de vidro é o sensor mais amplamente usado para medidas de pH<sup>5,20</sup> devido à sua confiabilidade, boa precisão, medidas não destrutivas e rápidas. A ampliação do seu uso para outras áreas, entre elas as biomédicas, ambientais ou industriais, a princípio, pode ser limitada devido a fatores como rigidez ou falta de flexibilidade, resposta afetada por campo eletromagnético e dependência de um dispositivo de referência<sup>5</sup>. Visto que estas limitações poderiam ser superadas com o uso de fibras ópticas, um grande número de optodos para pH tem sido desenvolvido, com o objetivo de torná-los mais robustos, mais duráveis, com tempos de resposta mais curtos, faixas de resposta mais amplas e, portanto, competitivos frente aos eletrodos de vidro. Os optodos para medidas de pH estão baseados nas mudanças de absorvância, reflectância ou fluorescência<sup>5,15</sup> de um indicador sensível ao pH e que reage reversivelmente com os prótons da amostra<sup>5,21</sup>. Muito embora os indicadores ácido-base utilizados nas titulações clássicas apresentem a desvantagem inerente de fornecer mudanças ópticas numa faixa não maior do que 2 unidades de pH (pKa ± 1), eles ainda têm sido investigados para a construção de optodos, uma vez que mistura de indicadores<sup>22</sup> e métodos quimiométricos<sup>23</sup> podem ser empregados para ampliar esta faixa.

O Nafion<sup>®</sup>, produzido pela Du Pont, é um polímero de troca iônica perfluorosulfonado, higroscópico, sendo encontrado comercialmente na forma de filmes ou em solução hidro-alcóolica (5% m/m em álcoois de baixa massa molar com 10% de água). Sua estrutura molecular geral é apresentada na Figura 1. A estrutura do Nafion<sup>®</sup> é composta, basicamente, por três regiões: uma cadeia hidrofóbica de fluorcarbono; sítios hidrofílicos de clusters iônicos de grupos sulfonato e uma região interfacial entre estas duas regiões. Essa estrutura não homogênea do Nafion<sup>®</sup>, juntamente com sua estabilidade e insolubilidade em meio aquoso, torna-o um polímero bastante utilizado como suporte para sensores para medidas de pH<sup>24</sup>. O Nafion<sup>®</sup> apresenta propriedades excelentes, tais como estabilidade química, mecânica e térmica; seletividade a diferentes cátions e alta condutividade, sendo bastante adequado para a produção de filmes<sup>25</sup>. Este polímero tem sido empregado no desenvolvimento de células combustíveis, membranas para separação, sensores eletroquímicos e ópticos. Na área de desenvolvimento de sensores químicos, o Nafion<sup>®</sup> tem sido utilizado como membrana suporte para a determinação de íons metálicos<sup>3,26-29</sup>, de pH<sup>24,29,30</sup>, de umidade<sup>25,31-38</sup>, amônia em ar<sup>39</sup>, salinidade de água de mar<sup>40</sup>, vapores ácidos<sup>41</sup> e metanol<sup>25</sup>.

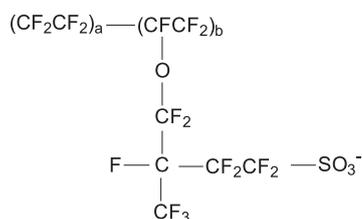


Figura 1. Estrutura do polímero sulfonado Nafion<sup>®</sup>

Este trabalho descreve o uso de membranas de Nafion<sup>®</sup> no desenvolvimento de fases sensoras para a construção de sensores químicos de fibras ópticas para a determinação de pH. Dois indicadores ácido-base, com diferentes estruturas e faixas de viragem, foram estudados com o objetivo de demonstrar a aplicabilidade do Nafion<sup>®</sup>. A membrana obtida foi caracterizada analiticamente, podendo ser empregada na determinação de pH de soluções aquosas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes e soluções

Soluções estoque de azul de bromotimol e violeta de metila foram preparadas em metanol na concentração de 0,0100 mol L<sup>-1</sup>. Soluções com valores de pH de 1,0 e 4,0 foram preparadas a partir de soluções com concentração de 0,2 mol L<sup>-1</sup> de HCl e KCl<sup>42</sup>. Após preparadas, os valores exatos de pH destas soluções foram determinados empregando-se um eletrodo de vidro, previamente calibrado. Soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup> foram empregadas na preparação de soluções com diferentes valores de pH para estudo do comportamento da membrana.

Uma solução de Nafion<sup>®</sup> (5% m/m em álcoois de baixa massa molar com 10% de água), comercializada pela Aldrich, foi usada na preparação das membranas.

### Preparação das membranas Nafion<sup>®</sup>/indicador

As soluções de Nafion<sup>®</sup>/indicador foram preparadas em metanol, em diferentes razões molares, considerando que o Nafion<sup>®</sup> possui 0,0397 mol de grupos sulfonatos por L de solução<sup>43</sup>. A Tabela 1 lista as soluções usadas no preparo das membranas.

Tabela 1. Soluções utilizadas no preparo das membranas à base de Nafion<sup>®</sup>

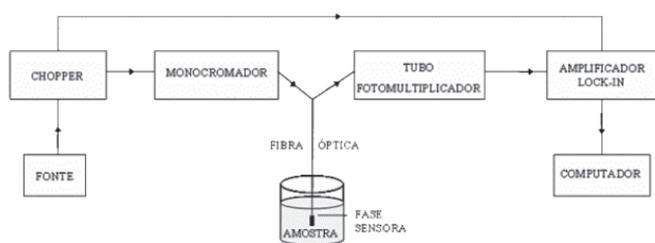
Sol.	Indicador (μL)	Nafion <sup>®</sup> (μL)	Metanol (μL)	Razão molar Nafion <sup>®</sup> /indicador
1	500	500	-	4,0
2	400	500	100	5,0
3	300	500	200	6,6
4	200	500	300	10
5	100	500	400	20
6*	500	500	-	40
7*	500	400	100	50
8*	500	300	200	66
9*	500	200	300	99
10*	500	100	400	199

\* Solução de indicador com concentração igual a 1,00 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>.

As membranas foram preparadas sobre um suporte de acetato de celulose (filmes de transparências para retro-projetores), com dimensões de 1,5 x 3,0 cm. Com o auxílio de uma micropipeta, colocou-se 20 μL (1 gota) das soluções de indicadores com diferentes composições sobre os filmes de acetato de celulose. Para evitar a rápida evaporação do solvente e obter membranas mais homogêneas, estas foram secas em uma campânula improvisada com um bquer. Após serem secas por um período de 24 h, as membranas foram armazenadas em um recipiente de vidro.

### Sistema de medidas

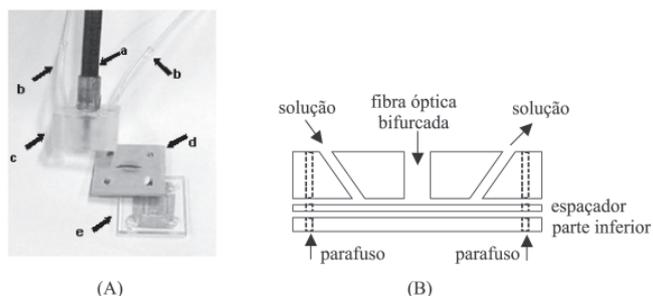
A instrumentação utilizada está representada na Figura 2, sendo constituída de uma fonte radiométrica (Oriental 68830), com lâmpada tungstênio-halogênio de 12 V e 50 W; um "chopper" óptico (Oriental 75152), que modula a luz da fonte a uma frequência adequada; cabos de fibras ópticas bifurcados (Oriental 77565), que guiam a luz modulada para a fase sensora e a luz refletida até o monocromador (Oriental 77250), provido de um motor de passo. A luz refletida é medida no sistema de detecção de luz, constituído de um tubo fotomultiplicador (Oriental 77340), um pré-amplificador



**Figura 2.** Esquema da instrumentação empregada para medidas de reflectância

(Stanford Research System, SR 552), um amplificador “lock-in” (Stanford Research System, SR 510), sincronizado com a frequência do “chopper” óptico. Um microcomputador foi empregado para controlar o monocromador e o amplificador “lock-in”, por meio de uma interface ACL-8111 (Advantech®) e um software escrito em Microsoft VisualBasic® 3.0.

A cela utilizada para acomodar as membranas é composta de duas partes de acrílico de 30 x 30 mm, com espessuras de 15 mm (superior) e 3,0 mm (inferior). Na parte superior estão acopladas a fibra óptica e também os tubos de Tygon com ligação para entrada e saída de solução, sendo a membrana alojada na parte inferior. Uma folha de alumínio é colocada no suporte inferior de acrílico, com objetivo de aumentar a intensidade de radiação que atinge o detector. Entre as partes superior e inferior há um espaçador de borracha de 1 mm de espessura, que permite a passagem da solução. Utilizou-se parafusos para conectar as partes superior e inferior. Uma fotografia da cela e um desenho esquemático são apresentados na Figura 3.



**Figura 3.** Fotografia (A) e esquema (B) da cela de acrílico para medidas em fluxo, onde (a) feixe bifurcado de fibras ópticas; (b) tubos de Tygon para entrada e saída de solução; (c) parte superior (30 x 30 x 15 mm); (d) espaçador de borracha (1 mm de espessura) e (e) parte inferior (30 x 30 x 3,0 mm) onde é adaptada a membrana

Para os estudos de resposta da membrana e construção da curva analítica de calibração, utilizou-se a instrumentação descrita anteriormente e as soluções de HCl e NaOH. Com o auxílio de uma bomba peristáltica (Ismatec IPC8), a solução de HCl foi impulsionada a uma vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup> através da cela de detecção, sendo recolhida no próprio frasco. O pH desta solução foi continuamente variado pela adição de alíquotas de solução de NaOH. Espectros de reflectância da membrana foram registrados a cada variação de cerca de 0,5 unidade de pH.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os grupos sulfonatos do Nafion® exercem grande influência nas características das membranas deste polímero, tais como seletividade e permeabilidade a íons. Os indicadores ácido-base usados para preparar as fases sensoras de pH foram escolhidos com

objetivo de ilustrar a importância do suporte apropriado para um determinado tipo de reagente.

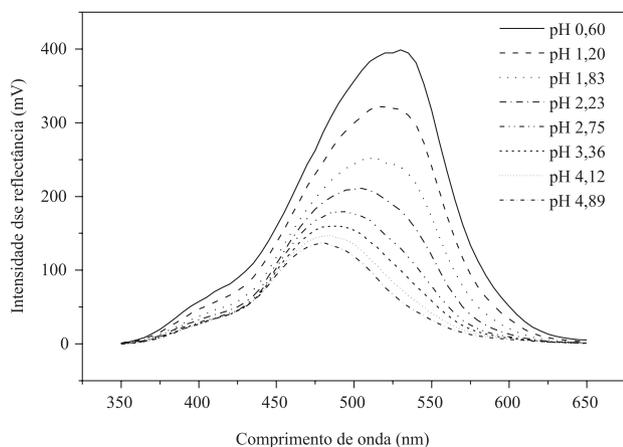
O indicador azul de bromotimol possui uma faixa de viragem de pH de 6,0 – 7,6, apresentando cores amarela e verde, quando em soluções aquosas com pH abaixo e acima dos valores da faixa, respectivamente. As membranas de Nafion® preparadas com este indicador apresentaram razoável homogeneidade, sendo bastante estáveis em soluções ácidas, com coloração amarela. Entretanto, quando imersas em soluções com pH acima de 8,0, o indicador é lixiviado da membrana para a solução, em um processo facilmente observado visualmente. Em soluções com pH acima de 8,0, o azul de bromotimol está desprotonado, possuindo carga negativa, devido ao grupo sulfonato presente em sua estrutura. Desta forma, o indicador na sua forma básica sofre repulsão dos grupos sulfonatos do Nafion®, também desprotonados e carregados negativamente, sendo, portanto, lixiviado da membrana, o que inviabiliza seu uso para desenvolvimento de sensores ópticos de pH.

O resultado obtido com o azul de bromotimol poderia indicar que qualquer reagente cromogênico com grupamentos negativos em sua estrutura seria inviável para a construção de uma fase sensora adequada empregando-se Nafion®. Deve ser salientado, entretanto, que esta afirmação deve ser tomada com cautela, uma vez que deve ser considerada a carga do reagente e do polímero na faixa de pH (ou valor específico) de trabalho. Por ex., o alaranjado de xilenol também apresentou os mesmos problemas que o azul de bromotimol, sendo lixiviado em soluções com pH acima de 6,0. Entretanto, apesar de seus grupos sulfonatos e carboxilatos, membranas de Nafion®/alaranjado de xilenol têm sido empregadas na determinação de íons metálicos, com base nas propriedades complexantes deste reagente<sup>3</sup>. Neste caso, a membrana com o reagente imobilizado é usada em soluções com pH abaixo de 6,0, nas quais o alaranjado de xilenol complexa íons metálicos, tais como Ni(II), Cd(II), Cu(II), Pb(II), Hg(II) e Zn(II)<sup>3</sup>.

O violeta de metila é um corante do grupo dos trifenilmetanos, sendo encontrado na forma de uma mistura de sais de cloreto de tetra-, penta- e hexa-metil p-rosanilina, apresentando uma viragem na faixa de pH de 0,15 a 3,2, alterando sua cor de amarelo para violeta<sup>44</sup>. As membranas de Nafion® contendo violeta de metila apresentaram coloração verde escuro em pH 2,0, azul em pH 3,0 e violeta em pH 4,0. Acima de pH 4,0, e mesmo em pH básico, o indicador não sofreu lixiviação da membrana, uma vez que, nestas condições, o indicador carregado positivamente sofre atração eletrostática dos grupos sulfonatos do Nafion® carregados negativamente. Apenas em soluções ácidas concentradas (por ex., HCl >> 1,0 mol L<sup>-1</sup>), o indicador e a membrana apresentaram coloração amarela, de acordo com o seu pH de viragem. Estes resultados, embora pareçam ser esperados, indicam que o violeta de metila não apresenta uma faixa de viragem estendida, quando imobilizado na membrana de Nafion®, fato que ocorre com relativa frequência com sensores ópticos para pH<sup>45</sup>.

Com o objetivo de otimizar a fase sensora com relação ao sinal de reflectância obtido no sistema de medidas, várias membranas foram preparadas, empregando-se diferentes proporções molares entre Nafion® (como grupo sulfonato) e violeta de metila. A Tabela 1 lista as soluções empregadas no preparo das membranas, sendo que aquela com razão molar Nafion®/indicador igual a 20 forneceu os melhores resultados.

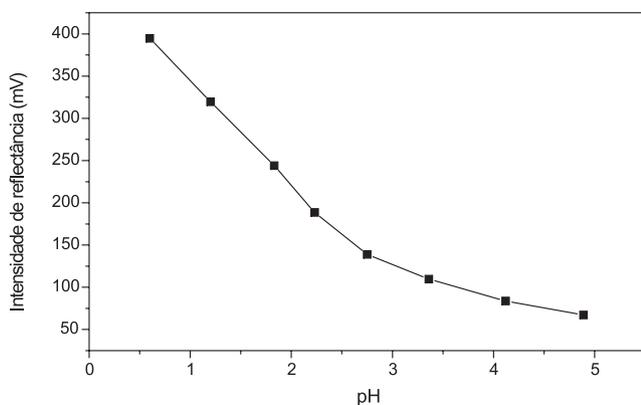
A Figura 4 mostra os espectros de reflectância na região do visível da membrana sensora em soluções com pH na faixa de 0,60 a 4,89. É importante salientar que os perfis destes espectros são resultados das contribuições, além da membrana de violeta de metila, da fonte de radiação, da fibra óptica e da resposta da fotomultiplicadora para os diferentes comprimentos de onda. Mui-



**Figura 4.** Espectros de reflectância da membrana Nafion®-violeta de metila em soluções de pH de 0,60 a 4,89

to embora essas contribuições possam ser compensadas por meio de medidas de reflectância absoluta, tomando-se como referência o espectro de um material que reflete totalmente a radiação (sulfato de bário<sup>46</sup> pode ser empregado), este procedimento não foi realizado, pois a variação relativa permite a obtenção dos resultados desejados. A partir da análise destes espectros, pode-se notar que a maior variação de reflectância ocorre em 525 nm. Nota-se, ainda, uma variação significativa no máximo de reflexão, que é deslocado para comprimentos de onda mais longos quando a membrana é colocada em soluções mais ácidas. Esse efeito batocrômico pode ser explicado com base nas forças de interação entre o Nafion® e o violeta de metila, que são alteradas com a protonação dos grupos sulfonatos do polímero, em um processo similar ao que ocorre em membranas poliméricas secas e úmidas (o grau de hidratação da membrana afeta a acidez do grupo sulfonato do Nafion®)<sup>47,48</sup>.

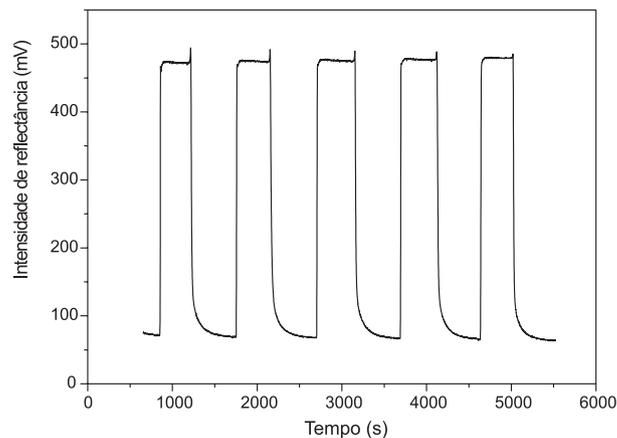
A faixa de viragem do indicador imobilizado foi determinada medindo-se as intensidades de reflectância difusa, a 525 nm, quando a membrana foi colocada em soluções com diferentes valores de pH. A curva mostrada na Figura 5 apresentaria um perfil sigmoidal, característico de uma curva de titulação, caso fossem realizadas medidas com soluções de pH abaixo de 0,60. Entretanto, estas medidas não foram realizadas por utilizarem soluções ácidas muito concentradas, desnecessárias para elucidar o princípio de funcionamento do optodo. Como pode ser notado, a membrana pode ser empregada para medidas de pH na faixa de 0,60 a 3,0 ( $R = 321 - 56,5 \text{ pH}$ ;  $r^2 = -0,992$ ), similar àquela apresentada em solução.



**Figura 5.** Curva analítica pH x reflectância, construída com medidas em 525 nm

A reversibilidade do sensor foi avaliada medindo-se a intensidade do sinal de reflectância, a 525 nm, bombeando-se alternadamente soluções tampão com valores de pH iguais a 0,99 e 3,94, como mostra a Figura 6. Como pode ser notado, o sensor é totalmente reversível, não apresentando lixiviação do indicador imobilizado. Deve ser notado também que o tempo de resposta do sensor é diferente para a protonação e a desprotonação. O tempo necessário para se atingir 90% do sinal de equilíbrio ( $t_{90\%}$ ) foi de  $(22 \pm 9)$  s quando se alterou o pH da solução de 3,94 para 0,99, aumentando para  $(77 \pm 7)$  s quando a medida inversa foi efetuada. Este fato pode ser explicado com base na característica da membrana de Nafion®, que apresenta carga negativa e facilita a migração do próton, proporcionando um tempo de resposta mais curto quando se coloca o sensor em contato com uma solução de maior acidez. Sensores ópticos para pH com diferentes tempos de resposta para o próton e o íon hidroxila têm sido descritos na literatura<sup>45</sup>.

A partir da Figura 6 foi possível também avaliar a precisão das medidas de reflectância obtidas com o sensor óptico, que apresentou uma repetibilidade melhor que 4,0%. A estabilidade do sensor foi verificada bombeando-se solução tampão pH 1,01 e 3,89 através da cela de detecção por um período de tempo de 3 h. Em ambos os casos, variações de linha base iguais a  $-10,5$  e  $-2,4 \text{ mV h}^{-1}$  (equivalentes a  $-2,3$  e  $-3,9\%$ ) foram observadas, respectivamente, indicando a boa estabilidade do violeta de metila quando submetido à incidência contínua de radiação. A membrana sensora permite a realização de pelo menos uma centena de medidas e muito embora possa ser descartada após um dia de uso, considerando o custo e a facilidade de preparação, sua durabilidade foi avaliada armazenando-a em dessecador. As propriedades da membrana permaneceram inalteradas por um período de pelo menos 6 meses.



**Figura 6.** Resposta do sensor óptico em 525 nm para soluções com pH iguais a 0,99 e 3,94

Para demonstrar a aplicabilidade do sensor desenvolvido, foram determinados os valores de pH de soluções ácidas preparadas no laboratório, obtendo-se valores concordantes com aqueles obtidos com um eletrodo de vidro, como pode ser verificado na Tabela 2.

Deve ser ressaltado que o sensor desenvolvido, embora tenha uma aplicação bastante limitada para a determinação de pH, apre-

**Tabela 2.** Valores de pH determinados com o sensor desenvolvido e com o emprego de um eletrodo de pH

Solução	Sensor óptico	Eletrodo de vidro
1	1,45	1,43
2	2,03	1,88
3	2,48	2,47

sentou um desempenho similar ao descrito na literatura, i. é, possui uma faixa dinâmica de  $pK_a \pm 1$  unidades de pH. Este tipo de sensor de pH pode ser empregado em sistemas específicos, como, por ex., no monitoramento contínuo de dióxido de carbono em suco gástrico<sup>43</sup>, com as vantagens inerentes de um sensor óptico com relação a um eletroquímico, que foram anteriormente descritas, proporcionando medidas em tempo real, que não são obtidas com o procedimento convencional de gasometria<sup>49</sup>.

Finalmente, as determinações de pH podem ser efetuadas com base em medidas de absorvância, empregando-se um espectrofotômetro comercial. Nesse caso, uma membrana de Nafion<sup>®</sup>/indicador pode ser preparada por "dip-coating" em um suporte de acetato de celulose, que deve ser adaptada a uma cubeta convencional para medidas espectrofotométricas. Este procedimento pode ser realizado manualmente, pela inserção do suporte na solução de Nafion<sup>®</sup>/indicador, que deve ser retirado cuidadosamente desta solução a uma velocidade constante. O uso de uma membrana preparada desta forma garante que toda a área onde a radiação é incidida esteja recoberta pela fase sensora. Após a adaptação da fase sensora à célula de medida, soluções com diferentes valores de pH são colocadas na cubeta e deve ser esperado um tempo até que o equilíbrio seja atingido (este intervalo de tempo será superior aos tempos de resposta acima mencionados, pois a troca do próton na interface membrana/solução ocorrerá apenas por difusão). Como referência, pode ser usado apenas o suporte de acetato de celulose adaptado à cubeta, a qual pode ser preenchida com água desionizada.

## CONCLUSÕES

A caracterização de uma membrana aquedada à base de Nafion<sup>®</sup> envolve um estudo prévio do indicador a ser utilizado, devido às interações entre essas duas espécies. Indicadores como o violeta de metila, que contêm carga positiva, são apropriados para a preparação de membranas à base do polímero, pois há uma forte interação eletrostática entre o grupo de carga positiva do indicador e o grupo sulfonato da molécula do polímero, quando em meio básico. O sensor químico de fibra óptica desenvolvido neste trabalho é bastante simples de ser preparado, apresentando um desempenho comparável aos descritos na literatura, podendo ser empregado em uma disciplina de Química Analítica Instrumental Experimental para ilustrar conceitos de sensores ópticos e aspectos relacionados a esta área de pesquisa.

## AGRADECIMENTOS

S. C. L. Pinheiro agradece ao SAE/UNICAMP pela bolsa de Iniciação Científica.

## REFERÊNCIAS

1. Newcombe, D. T.; Cardwell, T. J.; Cattral, R. W.; Kolev, S. D.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *401*, 137.
2. Mohr, J. G.; Wolfbeis, O. S.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *292*, 41.
3. Madden, J. E.; Cardwell, T. J.; Cattral, R. W.; Deady, L. W.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *319*, 129.
4. Borman, S. A.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1616A.

5. Sotomayor, M. P. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996.
6. Wolfbeis, O. S.; *Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors*, CRC Press: Boca Raton, 1991, vol. I, cap. 8.
7. Sotomayor, M. P. T.; *Dissertação de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2000.
8. Shulman, S. G.; Chen, S.; Bai, F.; Leiner, L. W.; Wolfbeis, O. S.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *304*, 165.
9. Weigl, B. H.; Holobar, A.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *282*, 335.
10. Posch, H. E.; Leiner, M. J. P.; Wolfbeis, O. S.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *334*, 162.
11. Holobar, A.; Weigl, B. M.; Trettnak, T.; Benes, R.; Lehmann, H.; Rodriguez, N. V.; Wollschalager, A.; Leary, P. O.; Raspor, P.; Wolfbeis, O. S.; *Sens. Actuators, B* **1993**, *11*, 425.
12. Werner, T.; Wolfbeis, O. S.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *346*, 564.
13. Zhujun, Z.; Seitz, W. R.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *160*, 47.
14. Taib, M. N.; Narayanaswamy, R.; *Analyst* **1995**, *120*, 1617.
15. Moreno, M. C.; Jiménez, M.; Conde, C. P.; Cámara, C.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *230*, 35.
16. Lin, J.; *Trends Anal. Chem.* **2000**, *19*, 541.
17. Oliveira, W. A.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 77.
18. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios da Análise Instrumental*, 5ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
19. Guthrie, A. J.; Narayanaswamy, R.; Welti, N. A.; *Talanta* **1988**, *35*, 157.
20. Lin, J.; Liu, D.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *408*, 49.
21. Motellier, S.; Toulhoat, P.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *271*, 323.
22. Walt, D. R.; Gabor, G.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *274*, 87.
23. Taib, M. N.; Andres, R.; Narayanaswamy, R.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *330*, 31.
24. Chan, C. M.; Fung, C. S.; Wong, K. Y.; Lo, W.; *Analyst* **1998**, *123*, 1843.
25. Sun, L. X.; Okada, T.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *421*, 84.
26. Krause, C.; Werner, T.; Wolfbeis, O. S.; *Anal. Sci.* **1998**, *14*, 163.
27. Bright, F. V.; Poirier, G. E.; Hiefje, G. M.; *Talanta* **1988**, *35*, 113.
28. Ertas, N.; Akkaya, E. U.; Ataman, O. Y.; *Talanta* **2000**, *51*, 693.
29. Mohan, H.; Iyer, R. M.; *Analyst* **1993**, *118*, 929.
30. Allain, L. R.; Xue, Z.; *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1078.
31. Brook, T. E.; Taib, M. N.; Narayanaswamy, R.; *Sens. Actuators, B* **1997**, *38-39*, 272.
32. Sadaoka, Y.; Matsugushi, M.; Sakai, Y.; Murata, Y.; *Sens. Actuators, B* **1992**, *7*, 443.
33. Sadaoka, Y.; Matsugushi, M.; Sakai, Y.; Murata, Y.; *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 5095.
34. Sadaoka, Y.; Matsugushi, M.; Sakai, Y.; Murata, Y.; *Sens. Actuators, A* **1991**, *25-27*, 489.
35. Sadaoka, Y.; Matsugushi, M.; Sakai, Y.; Murata, Y.; *Chem. Lett.* **1991**, *4*, 717.
36. Sadaoka, Y.; Matsugushi, M.; Sakai, Y.; Murata, Y.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 614.
37. Sadaoka, Y.; Matsugushi, M.; Sakai, Y.; Murata, Y.; *J. Mater. Sci.* **1993**, *3*, 247.
38. Raimundo, I. M.; Narayanaswamy, R.; *Analyst* **1999**, *124*, 1623.
39. Raimundo, I. M.; Narayanaswamy, R.; *Quim. Anal.* **2000**, *19*, 127.
40. Huber, C.; Klimant, I.; Krause, C.; Werner, T. Mayr, T.; Wolfbeis, O. S.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *368*, 196.
41. Ballantine, D. S.; Callahan, D.; *Talanta* **1992**, *39*, 1658.
42. Perrin, D. D.; Dempsey, D.; *Buffers for pH and Metal Ion Control*, Chapman & Hall: Boston, 1956, cap.10.
43. Otsuki, S.; Adachi, K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 697.
44. Bishop, E.; *Indicators*, Pergamon Press: Oxford, 1972, cap. 4.
45. Sotomayor, P. T.; Raimundo, I. M.; Zarbin, A. J. G.; Rohwedder, J. J. R.; Oliveira, G.; Alves, O. L.; *Sens. Actuators, B* **2001**, *74*, 157.
46. Baker, M. E. J.; Narayanaswamy, R.; *Sens. Actuators, B* **1995**, *29*, 369.
47. Guan, J. Q.; Dai, Z. F.; Tung, C. H.; Peng, B. X.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1998**, *114*, 45.
48. John, S. A.; Ramaraj, R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 786.
49. Baldini, F.; Falai, A.; Gaudio, A. R.; Landi, D.; Lueger, A.; Mencaglia, A.; Scherr, D.; Trettnak, W.; *Sens. Actuators, B* **2003**, *90*, 132.