



FILMES FINOS PARA UM FUTURO SENSOR DE OXIGÊNIO EM MEIOS FLUIDOS. UMA PROPOSTA DE CARACTERIZAÇÃO

Ronaldo Nascimento Naziazeno¹, Felipe Pereira¹, Andre de Almeida¹

¹ Instituto Federal da Bahia – IFBA. E-mail: rnaziazeno@ifba.edu.br

Resumo: O oxigênio dissolvido é o principal parâmetro a ser verificado quando se deseja aferir a qualidade de um corpo hídrico para diversos fins. Esse parâmetro, por exemplo, dentre os vários constituintes, recebe o maior peso na metodologia adotada pela ampla maioria de companhias de saneamento e abastecimento hídrico no Brasil. É importante também para os seres vivos, com destaque para peixes e micro-organismos aquáticos. A metodologia mais empregada para se medir o oxigênio dissolvido passa pelo método amperométrico, sujeito a incertezas por uma série de contaminantes. Ultimamente a medida de oxigênio dissolvido por mecanismos óticos tem recebido grande atenção. O presente trabalho apresenta filmes finos que se destinam a imobilização de um complexo de rutênio, com vistas ao desenvolvimento de um sensor de oxigênio dissolvido em meios fluidos.

Palavras-chave: luminescência, oxigênio dissolvido, rutênio.

1. INTRODUÇÃO

O uso da água, no Brasil subordina-se a aspectos qualitativos e quantitativos. A quantidade é observada por meio de outorga. A parte qualitativa, por sua vez, é regulada pela Agência Nacional de Águas (ANA) por meio do Índice de Qualidade das Águas (IQA). O IQA foi criado em 1970, nos Estados Unidos, pela National Sanitation Foundation. A partir de 1975 começou a ser utilizado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Nas décadas seguintes, outros Estados brasileiros adotaram o IQA, que hoje é o principal índice de qualidade da água utilizado no país.

O IQA é composto por nove parâmetros, com seus respectivos pesos, que foram fixados em função da sua importância para a conformação global da qualidade da água. Na tabela 1 apresentam-se os parâmetros com os seus respectivos pesos (ANA, 2011).

Tabela 1. Parâmetros do IQA com pesos.

PARÂMETRO DE QUALIDADE	PESO
Oxigênio dissolvido	0,17
Coliformes termotolerantes	0,15
Potencial Hidrogênio (hidrogeniônico) – pH	0,12
Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO	0,10
Temperatura da água	0,10
Nitrogênio total	0,10
Fósforo total	0,10
Turbidez	0,08
Resíduo total	0,08

A principal crítica a metodologia adotada no IQA reside no fato dele não considerar contaminante industriais, metais pesados por exemplo, e focar em parâmetro sensíveis à esgotos domésticos, como se pode verificar na tabela 1.

O oxigênio dissolvido (OD), parâmetro de maior peso na constituição do IQA, é de fundamental importância para o metabolismo dos microrganismos aeróbicos que habitam as águas naturais ou reatores para tratamento de esgoto. Nos peixes, constata-se que a maioria não sobrevive com concentrações inferiores a 4mg/L. Esse parâmetro tem ainda sua importância reconhecida ainda na



medicina, na indústria de produção de bebidas e alimentos, na agricultura e nos projetos para estações de tratamento de esgotos.

Devido à importância do oxigênio dissolvido várias técnicas analíticas têm sido desenvolvidas. A técnica mais tradicional para se medir OD em meios fluidos é a baseada no eletrodo de membrana. Este dispositivo consiste basicamente na análise de corrente proporcional à quantidade de oxigênio, proveniente do meio fluido, que atravessa uma membrana permeável e chega a um eletrólito condutor que se encontra entre eletrodos polarizados. Outros métodos para se medir OD citados na literatura são: manométrico, químico, eletroquímico, e ótico (FERREIRA, 2007). O método manométrico, que exige aparelhagem cara e complexa, é baseado na medida de pressão ou volume verificada numa câmara adequada (FERREIRA, 2007). Dentre os métodos químicos, o de uso mais comum foi desenvolvido por Winkler (1888), e baseia-se na titulação de iodo. Deve ser ressaltado que o método químico, quando usado em esgotos industriais, sofre interferência de várias substâncias, o que pode comprometer a determinação adequada de OD.

Os métodos óticos consistem na utilização de substâncias que reagem com a amostra produzindo alterações na cor, absorbância ou fluorescência. A medida de oxigênio dissolvido em meios fluidos por meios óticos tem experimentado um significativo crescimento. Isso porque, o método combina excelente desempenho, baixa manutenção, fácil manuseio com pouca sensibilidade a presença de contaminantes.

Este trabalho tem por objetivo principal constituir filmes finos com o complexo de rutênio, hexafluorofosfato de tris-(4,7-difenil-1,10-fenantrolina) rutênio(II), $[\text{Ru}(\text{bpp})_3](\text{PF}_6)_2$, imobilizado nos mesmos. A caracterização preliminar dos filmes e do complexo também é mostrada e analisada, tudo isso com vistas ao funcionamento de um sensor de oxigênio em meios fluidos. Isso porque, o citado complexo, ao ser excitado com luz na faixa do visível, produz espectro de fluorescência que tem sua intensidade diminuída na presença do oxigênio molecular, de forma proporcional a esse último, possibilitando assim a constituição do sensor.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Passa-se a expor os materiais e métodos selecionados para a produção dos filmes, base fundamental para o sensor, a partir do planejamento experimental. Os métodos de caracterização dos mesmos também estão elencados, bem como as suas finalidades.

2.1 – Limpeza da superfície do substrato.

O substrato que será usado para depósito dos filmes finos serão lâminas de microscópico com dimensão de 25 mm x 25 mm. A limpeza, que tem por objetivo favorecer a adesão mecânica e transparência ótica, foi realizada antes do depósito do filme seguindo as etapas descritas abaixo:

- a) Lavagem do substrato com água e sabão;
- b) Lavagem com água deionizada;
- c) Limpeza com banho em ultrassom por mais trinta minutos, em água;
- d) Repouso de vinte e quatro horas em água destilada;
- e) Novo banho com ultrassom em acetona por mais duas horas;
- f) Nova lavagem com água destilada;
- g) Secagem com fluxo de ar aquecido.

2.2 – Preparação das misturas (sol) para deposição dos filmes finos.

Todos os componentes foram usados na preparação dos filmes como recebidos. A composição aqui refere-se aos filmes que se destinam a imobilização do complexo de Ru(II). A composição dos filmes, sem o complexo de rutênio, é mostrada nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Componentes e condições de preparação das misturas (sol) para a deposição de filmes finos obtidos com PDMS e TEOS

Código da Mistura	Componentes	Condições de preparação do sol-gel
M1	TEOS 0,75 g; PDMS 0,25 g; 1 mL de isopropanol, iPrOH; 0,5 mL de acetato nitrila, AcN; 100 µL de dilurato dibutil estanho (catalisador) 10% mol.L ⁻¹	As quantidades de TEOS, PDMS, e isopropanol são adicionadas a um pequeno tubo de PVC. Em seguida, passam por agitação magnética de 20 minutos. Após isso é adicionado o catalisador e a mistura é mais uma vez agitada magneticamente por mais 10 minutos. O tempo de gelificação é de 24 horas em temperatura ambiente.
M2	TEOS 0,25 g; PDMS 0,75 g; 1 mL de isopropanol, iPrOH; 0,5 mL de acetato nitrila, AcN; 100 µL de dilurato dibutil estanho (catalisador) 10% mol.L ⁻¹	As quantidades de TEOS, PDMS, e isopropanol são adicionadas a um pequeno tubo de PVC. Em seguida, passam por agitação magnética de 20 minutos. Após isso é adicionado o catalisador e a mistura é mais uma vez agitada magneticamente por mais 10 minutos. O tempo de gelificação é de 24 horas em temperatura ambiente.

Tabela 3. Componentes e condições de preparação das misturas (sol) para a deposição de filmes finos obtidos com Ph-TMS e TEOS

Código da Mistura	Componentes	Condições de preparação do sol-gel
M3	TEOS 0,75 g; Ph-TMS 0,25 g; 2 mL de etanol, EtOH; 0,5 mL de solução HCl 0,1 mol.L ⁻¹ .	As quantidades de TEOS, Ph-TMS, etanol e solução de HCl 0,1 mol são adicionadas a um pequeno tubo de PVC. Em seguida, passam por agitação magnética de 1 hora. O tempo de gelificação é de 24 horas em temperatura ambiente.
M4	TEOS 0,25 g; Ph-TMS 0,75 g; 2 mL de etanol, EtOH; 0,5 mL de solução HCl 0,1 mol L ⁻¹ .	As quantidades de TEOS, Ph-TMS, etanol e solução de HCl 0,1 mol são adicionadas a um pequeno tubo de PVC. Em seguida, passam por agitação magnética de 1 hora. O tempo de gelificação é de 24 horas em temperatura ambiente.

2.3 – Síntese do complexo hexafluorofosfato de tris-(4,7difeníl-1,10- fenantrolina) rutênio (II), [Ru(bpp)₃](PF₆)₂.

A síntese deste complexo foi realizada adaptando-se metodologia descrita na literatura (BHUIYAN et al, 2009). A um balão de 3 bocas contendo uma solução de RuCl₃.nH₂O (23 mg ; 0,09 mmol) em 5 mL de dimetilformamida foi adicionada uma suspensão de batofenantrolina (4,7-difenil-1,10-fenantrolina, dpp) (103 mg, 0,31 mmol) em 5 mL de dimetilformamida. À mistura reacional

foram adicionadas 57 mg (0,34 mmol) de AgNO_3 e o sistema foi mantido em refluxo por 7 h. Após resfriamento a temperatura ambiente, a mistura reacional foi filtrada em Celite. À solução resultante foi adicionada solução saturada de NH_4PF_6 e 30 mL de água para a precipitação de um sólido de cor laranja. O sólido obtido foi recristalizado pela dissolução em acetona e adição de água. Rendimento: 45% (46 mg; 0,04 mmol). UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 280 (5,16), 440 (4,51), 465 (4,54) (experimental); 280 (5,18), 440 (4,54), 465 (4,54) (teórico). A figura 1 mostra a molécula elencada.

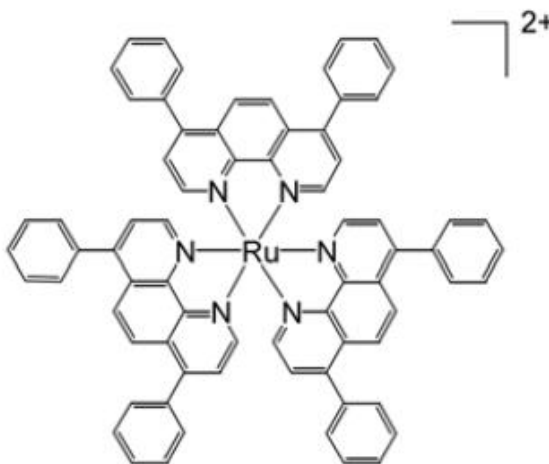


Figura 1: Tris-(4,7-difenil-1,10-fenantroline) rutênio (II), $\text{Ru}(\text{bpp})_3(\text{PF}_6)_2$.

2.4 - Deposição dos filmes por spin-coating.

Pós geleificação de 24 horas, citada nas tabelas 2 e 3, o xerogel da origem aos filmes finos por deposição através da técnica de *spin coating* que consiste em depositar perpendicularmente uma quantidade excessiva de um colóide (sol) sobre um substrato, que é girado a uma dada velocidade angular, com o objetivo de espalhar o material sobre o substrato. A rotação é mantida até que a espessura desejada do filme é alcançada.

O equipamento utilizado para o revestimento de rotação é chamado de um aplicador de rotação, ou simplesmente *spinner*. Nesse trabalho, o spinner utilizado será um DELTASPIN de dois estágios.

A quantidade do sol-gel depositada sobre os substratos retangulares de vidro pode ser variada. Pode ser variada também a forma de deposição. Em alguns casos o sol-gel é espalhado sobre o substrato, e em outras situações o depósito é na região central do mesmo. Pós deposição os filmes passam por um recozimento de 24 horas à 60 graus celsius.

2.5 – Caracterização dos filmes.

Apresentam-se aqui as técnicas que serão utilizadas para a caracterização dos filmes fino, bem como o objetivo no uso da mesma.

2.5.1 – Espectroscopia Ultravioleta e visível (UVVis).

A espectroscopia é de interesse no presente trabalho para efeito comparativo do espectro de absorção, nos diferentes comprimentos de onda, com os dados citados na literatura, o que permite análise de composição nos filmes sem o complexo (IR), e absortividade molar do complexo de rutênio no filme e em solução (UVVis), bem como a sua transparência ótica na faixa de excitação que se pretende.

Quase todos os compostos que possuem ligações covalentes, absorvem frequências de radiação na região do infravermelho. Essa região envolve comprimentos de onda maiores que 800 nm, mas menores que 1 mm (micro-ondas). As moléculas quando absorvem radiação infravermelha são excitadas para um estado de maior energia. Uma molécula absorve apenas frequências selecionadas da radiação infravermelho. Tal absorção corresponde a alterações de energia na faixa de (8 a 40) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A radiação nessa faixa de energia corresponde à faixa que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações, na maioria das moléculas mais covalentes. No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão. Nota-se, entretanto, que nem todas as ligações de uma molécula absorvem a radiação infravermelha. Apenas as que têm um momento de dipolo que muda como uma função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho.

No caso da espectroscopia ultravioleta e visível, as transições que resultam em absorção de radiação eletromagnética nessa região do espectro (190 nm a 800 nm) ocorrem entre níveis de energia eletrônicos. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial. Em geral a transição mais provável é do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO). As diferenças de energia entre níveis eletrônicos na maioria das moléculas variam de 125 a 650 kJ/mol.

A instrumentação típica na espectroscopia consiste em uma fonte de luz, um monocromador e um detector. A fonte de luz emite no comprimento de onda desejado, o monocromador é uma rede de difração e sua função é separar o feixe de luz nos comprimentos de onda componentes. Um sistema de fendas focaliza o feixe na cela da amostra. A luz que atravessa a cela da amostra chega ao detector que registra a sua intensidade.

2.5.2 – Espectro de fluorescência

Como já afirmado, a fluorescência do complexo de rutênio, tem sua intensidade diminuída na presença do oxigênio molecular, de forma proporcional a esse último. Por conta disso realizou-se teste de fluorescência no complexo de rutênio diluído em álcool, em um espectrofluorímetro de iluminação perpendicular com um LED violeta de 407 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir passa-se a expor alguns resultados obtidos até o presente momento. Os resultados aqui descritos compreendem a análise dos filmes depositados em lâminas de vidro por espectroscopia na região do UV-visível, destinado à verificação da transparência dos filmes na faixa de excitação e emissão, bem como a verificação da excitação e emissão do complexo de rutênio a ser imobilizado nos filmes.

Os espectros de absorção foram obtidos através de um espectrômetro da marca VARIAN modelo cary 50 com lâmpada de xenônio. Os espectros de excitação e emissão foram obtidos em um fluorímetro fabricado no Laboratório de Propriedades Óticas, LaPO, UFBA, sob encomenda da empresa QUIMIS, com iluminação perpendicular ao detector, a incerteza desse último foi informada em 3%, pelo fabricante.

3.1 – Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do UV-vis.

Na figura 2, as os espectros eletrônicos de absorção dos filmes a base de PDMS/TEOS, no texto representado pelos códigos M1 e M2, bem como de suas réplicas.

Os filmes foram obtidos com velocidades distintas no segundo estágio de rotação do spin-coating entre 2000 rotações por minuto a 3000 rotações por minuto. Entretanto foi assegurado a velocidade de rotação de 1000 RPM no primeiro estágio.

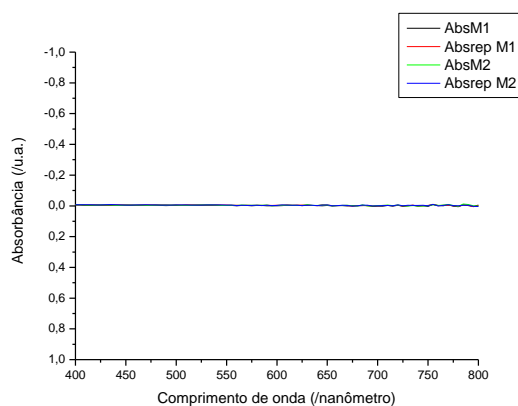


Figura 2. Espectros de Absorção na região do UV-Vis dos filmes PDMS/TEOS e réplicas.

A legenda **Abs M1**, **Abs rep M1** referem-se à mistura indicada pelo código M1 e uma réplica da mesma, respectivamente, com velocidade de primeiro estágio em 1×10^3 rpm e velocidade de segundo estágio em 2×10^3 rpm. A legenda **Abs M2** e **Abs rep M2** referem-se à mistura indicada pelo código M2 ($1 \times 10^2 \mu\text{l}$) e uma réplica da mesma, respectivamente, com velocidade de primeiro estágio em 1×10^3 rpm e velocidade de segundo estágio em 3×10^3 rpm.

Como pode ser observado no gráfico apresentado na figura 4.1, os filmes obtidos nessas condições não apresentam absorção significativa na faixa de interesse entre 4×10^2 nm e 7×10^2 nm.

Na figura 3, as curvas de absorção dos filmes a base de Ph_TMS/TEOS, no texto representado pelos códigos M3 e M4, bem como de suas réplicas.

Os filmes foram tratados com velocidades distintas no segundo estágio de rotação do *spin-coating* entre 2×10^3 rotações por minuto à 3×10^3 rotações por minuto.

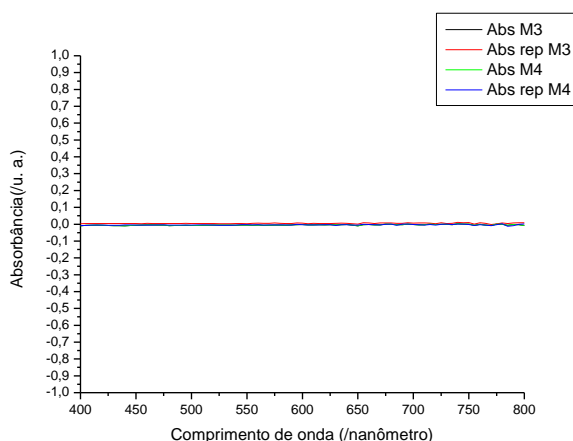


Figura 3. Espectros de Absorção na região do UV-Vis dos filmes Ph_TMS/TEOS e réplicas.

A legenda **M3** e **Rep M3** referem-se à mistura de código M3 e sua réplica, respectivamente, com velocidade de primeiro estágio de 1×10^3 rpm e velocidade de segundo estágio em 2×10^3 rpm. A legenda **M4** e **Rep M4** referem-se à mistura de código M4 com velocidade de primeiro estágio em 1×10^3 rpm e velocidade de segundo estágio em 3×10^3 rpm.

4.2 Curvas de excitação e emissão radioativa do complexo $[\text{Ru}(\text{bpp})_3](\text{PF}_6)_2$

A seguir passa-se a expor as curvas de excitação, conseguida com um LED violeta, e emissão do complexo de rutênio.

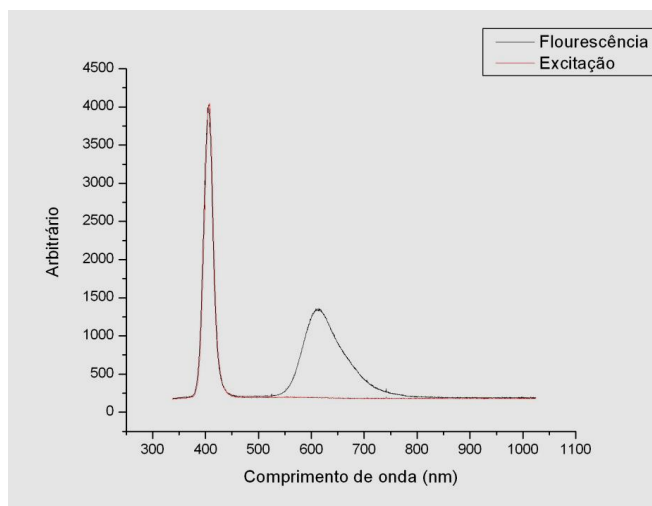


Figura 4. Curvas de excitação e fluorescência do complexo de rutênio.

O comportamento de excitação e emissão ocorre de forma semelhante ao citado na literatura. Tendo a banda de excitação sendo centrada em 407 nanômetros a banda de emissão ocorre com pico em 640 nanômetros.

6. CONCLUSÕES

A primeira conclusão preliminar que destaca-se é a transparência dos filmes destinados à imobilização do complexo $[\text{Ru}(\text{bbp})](\text{PF}_6)_2$, na faixa ótica de trabalho. Isso é importante tendo em vista que é a molécula elencada que deve absorver a radiação do LED de excitação. É importante ainda que o filme, não absorva na faixa de emissão da molécula, estando essa radiação destinada ao sensor, e a medida de OD dissolvido.

Um dos aspectos observados na síntese do complexo de rutênio é a concordância entre os dados espectroscópicos citados na literatura e aqueles obtidos nesse trabalho (FERREIRA, 2007)

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com financiamento do programa PIBIC-IFBA/FAPESB

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Programa Nacional de Acreditação de Laboratórios de Análises de Água – PROLAB**. Documento base. Disponível em <http://ana.gov.br>. Acesso em setembro de 2011.

BHUIYAN, A. A.; DOSSEY, ANDERSON, R.T.J.; MILLETT F., DURHAM B. **Synthesis and Characterization of Ruthenium Complexes Containing Chlorophenanthroline and Bipyridine**. Coordination Chemistry, v.61, p. 1, 2009.

FERREIRA, M. A. C. **DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO, PARA MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA QUALIDADE DA ÁGUA**. 2007, 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo. São Paulo.