

SENSORES QUÍMICOS DE FIBRAS ÓPTICAS

Walace A. de Oliveira

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 5/4/95; aceito em 6/9/95

CHEMICAL SENSORS BASED ON OPTICAL FIBERS. A brief review of fiber-optic chemical sensors is presented. The discussions include the perceived advantages and disadvantages, the underlying principles of sensors and optical fibers, the instrumentation and fields of application. A typical sensor for the measurement of pH, based on immobilized bromothymol blue is described.

Keywords: chemical sensors; optical fibers; optodes.

INTRODUÇÃO

Sensores químicos¹ são instrumentos que servem para medir a concentração de uma espécie química em uma amostra de interesse. Idealmente, estes sensores devem funcionar de maneira contínua e reversível e efetuar a medida diretamente na matriz da amostra. Dentre os sensores químicos existentes, aqueles que se baseiam em propriedades eletroquímicas são os mais conhecidos.

A disponibilidade de fibras ópticas de alta qualidade (para uso no setor de comunicações) criou a possibilidade de se usar os métodos ópticos de análise em conjunto com as fibras ópticas. Isto deu origem a uma nova subclasse de sensores, ou seja, os sensores químicos de fibras ópticas² (SQFO), às vezes denominados de optodos³ (ou optrodos⁴).

Existe crescente interesse no estudo e desenvolvimento dos SQFO. Este foi o grupo de sensores químicos que, proporcionalmente, mais cresceu nos últimos anos, em termos de publicações⁵. Vários trabalhos de revisão⁶⁻¹⁰ têm sido dedicados exclusivamente a estes sensores.

VANTAGENS E LIMITAÇÕES

Em comparação com outros tipos de sensores, os SQFO apresentam as seguintes vantagens: imunidade a interferência elétrica e eletromagnética; dispensa de sinal de referência; possibilidade de medidas à distância (remotamente); facilidade para miniaturização; resistência à corrosão; possibilidade de várias determinações simultaneamente, etc.

Existem, também, algumas desvantagens no uso desses sensores, devendo-se citar que a luz ambiente pode interferir, a vida útil do sensor pode ser pequena, o tempo de resposta pode ser longo, e certos sensores apresentam linearidade limitada.

CARACTERÍSTICAS DOS SQFO

Os SQFO são formados, basicamente, por um reagente imobilizado junto à fibra óptica. Ao interagir com o analito, o reagente modifica suas propriedades ópticas e estas modificações são transmitidas pela fibra óptica.

Existem dois tipos de SQFO, os quais são esquematicamente mostrados na figura 1. Nos sensores extrínsecos, o reagente está posicionado na extremidade da fibra, e esta serve apenas para conduzir a luz da fonte até a fase reagente e, então, retornar com o sinal até o detector. Nos sensores intrínsecos, a fase reagente está localizada no corpo da fibra e causa uma modificação nas propriedades de transmissão da luz, em decorrência da interação com o analito. A imobilização do reagente pode ser feita por métodos físicos (oclusão, adsorção e atração eletrostática) ou por meio de ligação química covalente.

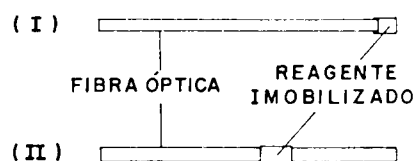


Figura 1. Tipos de SQFO. (I) Sensor extrínseco; (II) Sensor intrínseco.

Alguns autores^{4,7} também consideram como SQFO o sistema analítico baseado em fibras ópticas, mas que não inclui um reagente imobilizado. Outros autores^{2,10}, entretanto, preferem chamar este tipo de arranjo de espectroscopia remota.

FIBRAS ÓPTICAS

Um constituinte importante dos SQFO é, certamente, a fibra óptica^{11,12}. Estas fibras são formadas por material dielétrico transparente e flexível (vidro, sílica ou plástico). Conforme mostra a figura 2, a fibra óptica é formada por um núcleo, com índice de refração, n_1 , envolto por uma casca cujo índice de refração, n_2 , é menor que n_1 . A transmissão da luz baseia-se no fenômeno da reflexão interna total. O raio de luz somente será transmitido através do núcleo se incidir dentro do ângulo de aceitação (cone de aceitação)¹³. O cone de aceitação da fibra (Figura 2), cujo ângulo, θ , relaciona-se com os índices de refração do núcleo e da casca é dado por:

$$A.N. = \text{sen } \theta = \left[\sqrt{n_1^2 - n_2^2} \right] / n_0$$

onde n_0 é o índice de refração do ar ($n_0 \cong 1,0$). Comumente a expressão $\text{sen } \theta$ é denominada de abertura numérica da fibra (A.N.).

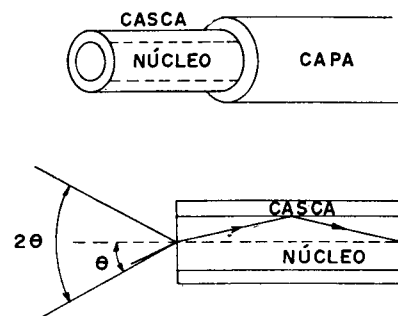


Figura 2. Esquema da fibra óptica (acima) e mecanismo de condução da luz (abaixo).

INSTRUMENTAÇÃO

A instrumentação necessária aos SQFO pode ser simples ou complexa, dependendo 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 registrador potenciométrico (ou computador). Em certos sistemas¹⁴, é possível usar-se instrumentação de maior simplicidade e de baixo custo, incluindo diodos emissores de luz e fotodiodos.

APLICAÇÕES

Em decorrência de suas características favoráveis, os SQFO têm encontrado usos em várias áreas, incluindo:

- (i) Análise biomédica¹⁵. Optodos para espécies químicas presentes no sangue⁸, por exemplo, têm sido usados *in vivo* para monitoramento contínuo de pacientes em estado grave e usados *in vitro* para testar amostras de sangue. Estas aplicações incluem: medida da pressão parcial do oxigênio e do gás carbônico; determinação do pH e da concentração de glucose e potássio.
- (ii) Monitoramento ambiental¹⁶. Tem-se demonstrado, por exemplo, o uso de SQFO na determinação de metais pesados^{16,17}, hidrocarbonetos poliaromáticos¹⁶ e gases poluentes como monóxido de carbono¹⁸ e óxidos de nitrogênio¹⁶. SQFO têm sido propostos para o monitoramento remoto da contaminação da água por vários compostos orgânicos^{16,19}.
- (iii) Controle de processos industriais²⁰. Há especial interesse no uso de SQFO em processos industriais envolvendo periculosidade como, por exemplo, em usinas nucleares²¹. Neste caso, o sensoramento *in situ*, por meio de espectroscopia remota é bastante usado. As espécies monitoradas incluem, por exemplo, plutônio (VI), Urânio (III), (IV) e (VI), nitratos e o pH. Outro exemplo de aplicação é a determinação remota de cobre em processos de eletrodeposição²⁰.

UM SQFO TÍPICO

Um optodo para medidas de pH pode ser facilmente construído. A figura 3 mostra o esquema de um sensor típico, construído em nosso laboratório. O feixe de fibras ópticas (de borosilicato, diâmetro de 6mm) pode ser obtido no Brasil (Reichenbach - Instr. Fibra Óptica Ltda, São Paulo). Na extremidade comum do feixe bifurcado encontra-se o indicador, imobilizado na resina "Amberlite" XAD-2. Uma pequena tela colocada dentro de uma tampa (adaptada de tubo de pasta dental) mantém o indicador em posição e permite o contato com a solução cujo pH se deseja medir.

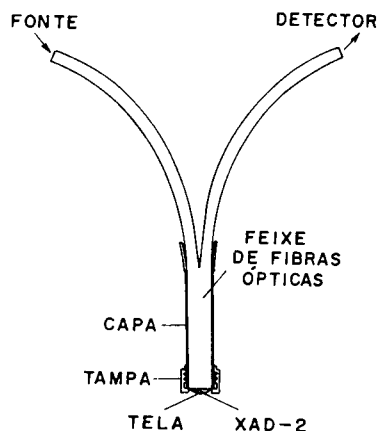


Figura 3. Optodo para medidas de pH.

Vários indicadores ácido-base²², cobrindo diferentes faixas de pH, podem ser facilmente imobilizados em "Amberlite" XAD-2. Por exemplo, o indicador azul de bromotimol foi imobilizado colocando 5 mL de uma solução do indicador (0,1% m/v em metanol) em contato com 0,5g da resina (granulometria 250-600 µm) durante quatro horas. Em seguida, os grânulos da resina foram colocados na extremidade do sensor, conforme indicado na figura 3.

A curva analítica mostrada na figura 4 foi obtida medindo-se a reflectância difusa²³, R , com o optodo imerso em soluções tampão, com diferentes valores de pH. As medidas foram feitas no comprimento de onda (536 nm) de máxima reflectância para a forma ácida do indicador. Usou-se a seguinte instrumentação: fonte com lâmpada de filamento de tungstênio (Oriel), "Chopper" óptico (Oriel); monocromador (McPherson); tubo fotomultiplicador (Hamamatsu); amplificador "lock-in" (SRS); e registrador (ECB). A reflectância normalizada, R_N , foi calculada como sendo:

$$R_N = (R - R_{\min}) / (R_{\max} - R_{\min})$$

onde $R_{\min}$ e $R_{\max}$ são os valores mínimo e máximo de R , respectivamente.

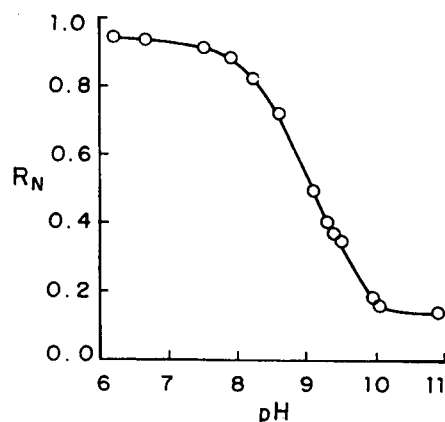


Figura 4. Curva analítica para medidas de pH.

O optodo descrito acima funciona reversivelmente, com tempo de resposta de cerca de 2-4 minutos. O tempo de vida é cerca de 5-8 meses²⁴. A parte linear da curva analítica (Figura 4) abrange apenas cerca de duas unidades de pH. Entretanto, existem fases reagentes construídas, por exemplo, com compostos azo²⁵ ou polímeros condutores²⁶ que permitem apreciável extensão da faixa de medidas de pH.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) o apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Janata, J.; *Principles of Chemical Sensors*, Plenum Press, Nova York, 1990.
2. Arnold, M. A.; *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1015A.
3. Seiler, K.; Simon, W.; *Sensors and Actuators B* **1992**, *6*, 295.
4. Wolfbeis, O. S.; Fresenius Z.; *Anal. Chem.* **1986**, *325*, 387.
5. Janata, J.; Josowicz, M.; DeVaney, D. M.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 207R.
6. Wolfbeis, O. S.; editor, *Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors*, vol. I e II, CRC Press, Boca Raton, 1991.
7. Narayanaswamy, R.; *Analyst* **1993**, *118*, 317.

8. Leiner, M. J. P.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, 255, 209.
9. Norris, J. O. W.; *Analyst* **1989**, 114, 1359.
10. Seitz, W. R.; CRC, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1988**, 19, 135.
11. Giozza, W. F.; Conforti, E.; Waldman, H.; *Fibras Ópticas*, Makron Books, Rio de Janeiro 1991.
12. Tabini, R.; Da Silva Jr., D. N.; *Fibras Ópticas*, Livros Érica, São Paulo 1965.
13. Sterling Jr., D. J.; *Technician's Guide to Fiber Optics*, Delmar Publishers Inc. 1987.
14. Guthrie, A. J.; Narayanaswamy, R.; Welti, N. A.; *Talanta* **1988**, 35, 157.
15. Wolfbeis, O. S.; *Pure & Appl. Chem.* **1987**, 59, 663.
16. Niessner, R.; *Trends Anal. Chem.* **1991**, 10, 310.
17. De Oliveira, W. A.; Narayanaswamy, R.; *Talanta* **1992**, 39, 1499.
18. De Oliveira, W. A.; Saliba, P. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, 5, 39.
19. Herron, N. R.; Simon, S. J.; Eccles, L.; *Anal. Instrum.* **1989**, 18, 107.
20. Boide, G.; Blanc, F.; Perez, J. J.; *Talanta* **1988**, 35, 75.
21. Boide, G.; Blanc, F.; Mauchien, P.; Perez, J. J.; *Fiber Optic Chemical Sensors in Nuclear Plants*, em FOCSB, Wolfbeis, O.S.; editor, CRC Press, Boca Raton, 1991.
22. Kirkbright, G. F.; Narayanaswamy, R.; Welti, N. A.; *Analyst* **1984**, 109, 15.
23. Wendlandt, W. W.; Hecht, H. G.; *Reflectance Spectroscopy*, Interscience, Nova York, 1966.
24. Alabbas, S. H.; Ashworth, D. C.; Narayanaswamy R., *Anal. Proc.* **1989**, 26, 373.
25. Mohr, G. J.; Wolfbeis, O. S.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, 292, 41.
26. Sotomayor, M. P. T.; Gazotti Jr, W. A.; De Paoli, M. A.; De Oliveira, W. A.; *Livro de Resumos da 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* 1995, QA-140.

Publicação financiada pela FAPESP