



**Marília Barreiros
dos Santos**

Desenvolvimento de um sensor para detectar ferro



**Marília Barreiros
dos Santos**

Desenvolvimento de um sensor para detectar ferro

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Teresa S. R. Gomes, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Ricardo António Esteves de Castro
Professor Auxiliar da Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra

agradecimentos

À minha orientadora, Professora Doutora Maria Teresa Reis Seabra Gomes por ter proporcionado a realização deste trabalho e por toda a disponibilidade e interesse demonstrado.

À Marta e ao Daniel, pela sua disponibilidade e ajuda, principalmente com a utilização da microbalança de cristais de quartzo.

À Doutora Teresa Caldeira e à Doutora Graça Neves, pela sua disponibilidade e por sempre ter sido muito prestável.

Aos meus colegas e amigos do laboratório (Aida, Carina, Inês, Lisa, Lidiana, Raquel, Vânia, meninas dos projectos, ...) que sempre me ajudaram e apoiaram, tornando os dias de trabalho mais alegres.

Um agradecimento especial à Aida pela sua imprescindível ajuda na parte final desta tese e por tudo, tudo e tudo.

A todos, familiares, amigos ou professores, que me ajudaram, directamente ou indirectamente, tanto no laboratório como fora.

palavras-chave

Sensor, ferro(III), microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo, membranas selectivas a iões

resumo

Neste trabalho pretendeu-se desenvolver um sensor baseado em cristais piezoelétricos de quartzo (QCM) para quantificar o ferro (III). Como a sensibilidade e selectividade dependem do revestimento aplicado nos cristais de quartzo, a sua selecção é de extrema importância. Partindo de vários trabalhos descritos na literatura de membranas utilizadas no desenvolvimento de sensores potenciométricos para detectar ferro (III) foram testados vários revestimentos (membranas com o ionóforo porfirina TPFPP (5,10,15,20-tetraquis-(pentafluorofenil)-21H,23H-porfirina), o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$ e o éter coroa trans-dinitro-dibenzo-18-6), de modo a encontrar um que fosse estável, sensível, selectivo e que apresentasse uma interacção reversível com o ferro (III). As membranas foram testadas em termos de estabilidade e sensibilidade do sensor baseado em cristais piezoelétricos, num sistema de injeção em fluxo. A partir dos resultados obtidos é possível verificar que os sensores revestidos com as membranas de éter coroa e da porfirina TPFPP permitem quantificar o ferro (III), sendo o sensor revestido com membrana da porfirina TPFPP o que apresenta melhor desempenho. Com este sensor é possível detectar pequenas quantidades de ferro (III) sempre que os padrões de ferro são ajustados ao mesmo valor de pH (pH 4,5), apresentando uma gama de linearidade entre $1,8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ e $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ e uma sensibilidade muito boa ($2,3 \times 10^6 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

keywords

Sensor, iron(III), piezoelectric quartz cristal microbalance, ion-selective membranes

abstract

The aim of this work was to develop a sensor based on piezoelectric quartz crystals (QCM) for iron (III) quantification. As sensitivity and selectivity are determined by the coating of a quartz crystal, its selection is very important. Considering some works devoted to potentiometric sensors for iron (III) detection, the crystals coated with some of those membranes were tested. The performance of coated crystals with membranes, containing 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H,23H-porphyrin (TPFPP), [Fe(citrato)₂][Aliquat]₃ complex or benzo-18-crown-6 crown ether ionophoros, were compared in order to select the best coating. The stability and sensibility of the sensors membranes based on piezoelectric crystals were tested in a flow injection system. Analysing the results obtained, it is possible verify that although both sensors coated with crown ethers and TPFPP porphyrin allowed iron (III) quantification, the coated sensor TPFPP porphyrin presented the best performance. After pH adjustment at pH 4,5, the sensor exhibited a very good sensibility ($2,3 \times 10^6 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$), over a linear calibration range between $1,8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ and $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

Índice

Capítulo 1 – Introdução geral.....	1
Capítulo 2 - Ferro: importância e métodos de análise	5
2.1 Introdução	7
2.2 Ferro: elemento essencial	7
2.3 Métodos de análise do ferro.....	9
2.3.1 Espectroscopia de absorção atômica.....	10
2.3.2 Métodos colorimétricos.....	10
2.3.3 Quimioluminescência.....	11
2.3.4 Potenciometria.....	12
2.4 Considerações gerais	12
2.5 Referências bibliográficas	13
Capítulo 3 – Microbalança de cristais de piezoelétricos de quartzo	17
3.1 Introdução	19
3.2 Piezoelectricidade e cristais de quartzo	19
3.3 Fundamentos teóricos	21
3.3.1 Revestimento.....	23
3.4 Microbalança de cristais de quartzo em líquidos.....	23
3.5 Aplicações.....	25
3.6 Referências bibliográficas	25
Capítulo 4 – Escolha do revestimento para o sensor de ferro.....	27
4.1 Introdução	29
4.2 Reações e complexos com ferro (III).....	29
4.3 Aplicações de membranas líquidas.....	31
4.3.1 Revisão de trabalhos publicados	31
4.3.2 Conclusões gerais.....	35
4.4 Referências bibliográficas	36
Capítulo 5 – Instrumentação e procedimento experimental	39
5.1 Introdução	41
5.2 Reagentes	41
5.3 Lavagem do material	42
5.4 Metodologia e descrição da aparelhagem.....	42

5.5	Revestimento dos cristais	44
5.5.1	Lavagem dos cristais	44
5.5.2	Preparação das soluções para os revestimentos.....	44
5.5.3	Aplicação do revestimento	45
5.6	Procedimento	46
5.7	Referências bibliográficas	47
Capítulo 6 – Resultados e discussão		49
6.1	Introdução.....	51
6.2	Testes às membranas com o complexo de ferro e aliquat	51
6.2.1	Membrana polimérica do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$	51
6.2.1.1	Comportamento do sensor quando injectadas soluções de ferro (III) em citrato ($1,5 \text{ mol dm}^{-3}$)	51
6.2.1.2	Comportamento do sensor quando injectadas soluções de ferro (III) em citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$)	53
6.2.1.3	Teste do sensor com um fluxo contínuo de solução de citrato.....	54
6.2.2	Membrana polimérica de aliquat.....	59
6.2.2.1	Teste do sensor com fluxo de solução de citrato e injeção do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$...	59
6.2.2.2	Testar o sensor com fluxo de uma solução de citrato e injeção de FeCl_3	60
6.2.3	Avaliação dos sensores.....	61
6.3	Testes às membranas de éter coroa	62
6.3.1	Membrana com 2% de ionóforo (membrana 1)	62
6.3.1.1	Influência do pH e respostas do sensor	63
6.3.1.2	Optimização do sensor	66
6.3.2	Comparação das membranas de éter coroa	70
6.3.2.1	Membrana com 4% de ionóforo (membrana 2 e 3)	70
6.3.2.2	Membrana com 100% de ionóforo (membrana 4)	73
6.3.3	Avaliação dos sensores.....	74
6.4	Testes às membranas com a porfirina TPFPP	76
6.4.1	Membrana com a porfirina TPFPP.....	76
6.4.1.1	A quantidade de revestimento.....	76
6.4.1.2	Influência do pH	77
6.4.1.3	Influência do ácido nítrico	78
6.4.2	Teste dos sensores revestidos com as membranas de TPFPP a pH 1,5.....	83
6.4.3	Respostas do sensor revestido com a membrana da porfirina utilizando mesmo valor de pH	87
6.4.4	Avaliação dos sensores.....	89

6.5 Referências bibliográficas	90
Capítulo 7 – Conclusão geral	91

Índice de figuras

<i>Figura 1: Estrutura da hemoglobina [7].</i>	7
<i>Figura 2: Efeito piezoeléctrico no quartzo [2].</i>	20
<i>Figura 3: a) Estrutura cristalina do quartzo com representação dos eixos coordenados, b) orientação do corte AT e c) orientação do corte BT [7].</i>	20
<i>Figura 4: Um cristal piezoeléctrico típico com eléctrodos em ambos os lados vistos de acima [8].</i>	21
<i>Figura 5: Desenho esquemático de um cristal, mostrando o nodo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento [9].</i>	22
<i>Figura 6: Princípio fundamental da microbalança de cristais de quartzo [11].</i>	22
<i>Figura 7: Diagrama de distribuição das espécies de ferro (III) predominantes em solução aquosa [3].</i>	30
<i>Figura 8: Montagem experimental utilizada: a) frequencímetro, b) célula de PVC contendo o sensor, c) manómetro, d) azoto, e) garrafa contendo a solução, f) serpentina da amostra (0,5mL), g) válvula de injeção e h) esgoto.</i>	43
<i>Figura 9: Célula que continha o sensor: a) entrada de líquido, b) saída de líquido, c) o-rings, d) líquido, e) sensor piezoeléctrico (a cinzento), f) corpo da célula, g) abertura para o exterior</i>	43
<i>Figura 10: a e b) Aplicação do revestimento; c) aplicação de rotação com o spin-coater.</i>	46
<i>Figura 11: Respostas do sensor revestido com o complexo $[Fe(citrato)_2][Aliquat]_3$. a) Injeção da solução de citrato ($1,5 \text{ mol dm}^{-3}$) e b) injeção do complexo de ferro ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($1,5 \text{ mol/dm}^3$).</i>	52
<i>Figura 12: Respostas do sensor revestido com o complexo $[Fe(citrato)_2][Aliquat]_3$. a) Injeção da solução de citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) e injeção do complexo de ferro (b) $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; c) 5×10^{-3}</i>	53
<i>Figura 13: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$).</i>	55
<i>Figura 14: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,125 \text{ mol dm}^{-3}$).</i>	55
<i>Figura 15: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$), para um revestimento menor ($\Delta f_{\text{revestimento}} = 20,3 \text{ kHz}$).</i>	56

Figura 16: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($1,0 \text{ mol dm}^{-3}$), para um revestimento menor ($\Delta f_{\text{revestimento}} = 20,3 \text{ kHz}$).....	57
Figura 17: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,002 \text{ mol dm}^{-3}$).	58
Figura 18: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,002 \text{ mol dm}^{-3}$), para um revestimento com a membrana polimérica de aliquat.	59
Figura 19: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,0035 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,007 \text{ mol dm}^{-3}$), para um revestimento com a membrana de aliquat.....	60
Figura 20: Comportamento do sensor revestido com a membrana 1 de éter coroa, quando se injecta FeCl_4^- a pH 1: (a) $[\text{FeCl}_4^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; (b) $[\text{FeCl}_4^-] = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; (c) $[\text{FeCl}_4^-] = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	63
Figura 21: Comportamento do sensor revestido com a membrana 1 de éter coroa, quando se injecta FeCl_4^- ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) a diferentes valores de pH: (a) pH 2; (b) pH 3; (c) pH 4.	64
Figura 22: Comportamento do sensor revestido com a membrana 1 de éter coroa, quando se injecta FeCl_4^- ($10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) a pH 1, utilizado um sistema de injeção em fluxo com uma solução de HCl ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$).	65
Figura 23: Comportamento do sensor de ferro (III) em solução e respectiva recta de calibração.....	66
Figura 24: Comparação das respostas do sensor obtidas com diferentes quantidades de membrana 1.....	67
Figura 25: Comparação das respostas obtidas com sensores com distintas quantidades da membrana 2.....	70
Figura 26: Respostas obtidas com o sensor revestido com 100% de éter coroa (membrana 4).....	73
Figura 27: Respostas obtidas com os sensores revestidos com as diversas membranas testadas.....	74
Figura 28: Influência do pH no sensor de ferro (III) revestido com a membrana da porfirina TPFPP.	77
Figura 29: Respostas do sensor obtidas para uma solução de ferro $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ a diferentes valores de pH.....	78

<i>Figura 30: Esquema geral das reacções que podem ocorrer com a porfirina TPFPP e o ácido nítrico.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 31: Respostas obtidas com a solução padrão de ferro (III) de concentração $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ e a solução de HNO_3 com a concentração correspondente, a diferentes valores de pH.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 32: Respostas obtidas com a solução de HNO_3 e a solução de HCl com a mesma concentração, a diferentes valores de pH.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 33: Injecção de FeCl_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), pH 1,5, do sensor revestido com a membrana da porfirina TPFPP.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 34: Comportamento do sensor revestido com a membrana polimérica da porfirina TPFPP quando se injecta FeCl_3 a pH 1,5 (a) - $[\text{FeCl}_3]= 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$; b) - $[\text{FeCl}_3]=0,01 \text{ mol dm}^{-3}$; c) - $[\text{FeCl}_3]= 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$).</i>	<i>85</i>
<i>Figura 35: Valores do decréscimo de frequência obtidos com a injecção de padrões de ferro (FeCl_3) a pH 1,5.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 36: Comportamento do sensor revestido com a membrana polimérica da porfirina TPFPP quando se injecta FeCl_3 a pH 1,5 (a) - $[\text{FeCl}_3]= 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$; b) - $[\text{FeCl}_3]=0,08 \text{ mol dm}^{-3}$; c) - $[\text{FeCl}_3]=0,12 \text{ mol dm}^{-3}$; d) - $[\text{FeCl}_3]= 0,13 \text{ mol dm}^{-3}$.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 37: Valores do decréscimo de frequência obtidos com a injecção de padrões de ferro (FeCl_3) a pH 1,5.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 38: Rectas de calibração para Fe^{3+} a pH 4,5.</i>	<i>88</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 1: Reacções de hidrólise do Fe^{3+}, a 25°C [2].</i>	29
<i>Tabela 2: Principais características de membranas selectivas a iões de ferro (III).</i>	32
<i>Tabela 3: Reagentes usados neste trabalho.</i>	41
<i>Tabela 4: Quantidades de cada componente utilizadas na preparação das membranas de éter coroa.</i>	45
<i>Tabela 5: Parâmetros das equações obtidas correspondentes às respostas do sensor para as várias quantidades da membrana 1.</i>	68
<i>Tabela 6: Comparação das respostas obtidas com as duas rectas de menores quantidades de revestimento.</i>	68
<i>Tabela 7: Teste t emparelhado para comparação das duas rectas obtidas com a maior quantidade e com menores quantidades com a membrana de éter coroa (2%).</i>	69
<i>Tabela 8: Parâmetros das equações obtidas correspondentes às respostas do sensor para as várias quantidades da membrana 2.</i>	71
<i>Tabela 9: Teste t emparelhado para comparação das duas rectas da Figura 25.</i>	71
<i>Tabela 10: Teste t emparelhado para comparação das duas rectas obtidas com a maior quantidade da membrana 2 e da membrana 1.</i>	72
<i>Tabela 11: Respostas do sensor para a solução de ferro e de ácido nítrico.</i>	80
<i>Tabela 12: Teste t emparelhado para comparação das soluções de ferro e ácido nítrico.</i>	81
<i>Tabela 13: Teste t emparelhado para comparação das soluções de ácido nítrico e clorídrico.</i>	82

Lista de símbolos

A	Área activa do cristal
AAS	Espectroscopia de absorção atómica
ADN	Ácido desoxirribonucleico
BA	Ácido oléico
DBP	Acetato de benzilo
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
f	Frequência de ressonância
f₀	Frequência fundamental
Δf	Variação de frequência
FIA	Análise por injeção em fluxo
HPDTP	2-[(2-hidroxi-1-propenil-buta-1,3-dienilimino)-metil]-4- <i>p</i> -tolilazo-fenol
ISO	International Standards Organization
Δm	Variação de massa
NPOE	Éter <i>o</i> -nitrofeniloctílico
NPPE	Éter 2-nitrofenilpentílico
PVC	Policloreto de vinilo
Q	Factor de qualidade
QCM	Microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo
TBATPB	Tetrafenilborato de tetrabutílamónio
THF	Tetrahidrofurano
TPFPP	5,10,15,20-tetraquis-(pentafluorofenil)-21H,23H-porfirina
TPTZ	2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina
η	Viscosidade

ρ

Densidade

Capítulo 1 – Introdução geral

O ferro está distribuído abundantemente na natureza e é um dos elementos mais importantes nos sistemas biológicos. Este elemento está presente na hemoglobina, que desempenha uma importante função no transporte de oxigénio para os tecidos. Desta forma, o ferro é indispensável para a maioria dos organismos e a sua carência ou excesso podem induzir diversos distúrbios.

O desenvolvimento de métodos sensíveis e eficazes para quantificar iões de ferro é por isso muito importante do ponto de vista da saúde humana. Actualmente, existe uma variedade de métodos para a análise de ferro, sendo as técnicas mais comuns a espectrofotometria de absorção atómica, a potenciometria e a colorimetria, em amostras com quantidades de ferro reduzidas.

Apesar da diversidade de métodos para detectar o ferro, a procura de métodos selectivos, sensíveis, com instrumentação facilmente adquirida a baixo custo e configuração bastante simples, é contínua. Um exemplo deste tipo de instrumentação é a microbalança de cristais piezoeléctricos de quartzo (QCM).

A microbalança de cristais piezoeléctricos tem como grande vantagem uma extraordinária sensibilidade, sendo capaz de medir variações de massa na escala do nanograma. No entanto, a sensibilidade depende da interacção entre o analito e os eléctrodos dos cristais. Sempre que a espécie a detectar não interagir directamente com os eléctrodos do cristal, é necessário revesti-los com um filme que exerça essa função.

No trabalho em questão pretendeu-se desenvolver um sensor baseado em cristais piezoeléctricos de quartzo para quantificar ferro. O ferro é, normalmente, analisado no seu estado de oxidação mais elevado, isto é, Fe^{3+} , por se tratar da forma mais estável e consequentemente a mais comum, tendo-se restringido o estudo a esta forma.

Uma vez que o revestimento é um dos passos mais importantes no desenvolvimento de um sensor baseado em cristais piezoeléctricos de quartzo e dele depende a sensibilidade e selectividade, este é um dos pontos centrais do trabalho. Os novos sensores foram posteriormente avaliados do ponto de vista analítico.

Capítulo 2 - Ferro: importância e métodos de análise

2.1 Introdução

O elemento ferro é proveniente do nome em latim ferrum e apresenta símbolo químico Fe. Pertencente ao grupo dos metais de transição na tabela periódica, tem número atômico 26 e massa atômica 55,847. O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre e encontra-se em numerosos minerais destacando-se a hematite, a magnetite, a limonite, a siderite, a pirite e a ilmenite. Tal como outros sais minerais, o ferro apresenta-se como um nutriente essencial para a vida [1-4].

2.2 Ferro: elemento essencial

Considerado o mais importante elemento de transição, o ferro constitui um metal essencial para a maioria dos organismos vivos uma vez que as células dependem bioquimicamente dele para executar muitas das suas funções. Neste caso pode-se evidenciar o ferro presente na hemoglobina, representada na Figura 1, que tem como principais funções o transporte do oxigénio dos pulmões para os tecidos e, ao mesmo tempo, facilita a eliminação do CO₂ [5,6].

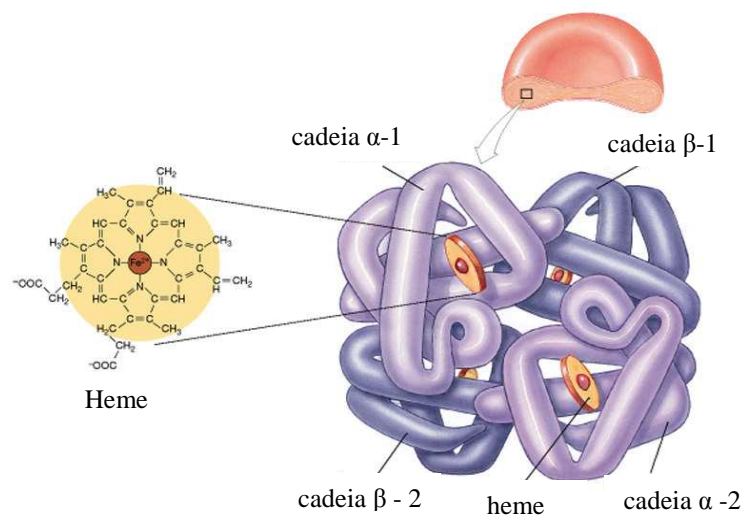


Figura 1: Estrutura da hemoglobina [7].

A molécula de hemoglobina é composta por quatro cadeias polipeptídicas. Cada uma destas cadeias contém um grupo prostético (o heme) ao qual se liga o oxigênio. O heme, anel porfirínico tetrapirrólico cujo núcleo contém ferro sob a forma de Fe^{2+} , é o pigmento que dá a cor vermelha ao sangue [6,8].

O ferro é um elemento essencial e, como tal, devem ser supridas as necessidades diárias. Estimativas das necessidades mínimas diárias para o ferro dependem da idade, sexo, estado fisiológico e disponibilidade do metal no alimento, variando de 10 a 50 mg/dia. O conteúdo corporal ferro é de 3 a 5g e pode ser encontrado sob 2 formas: ferrosa (Fe^{2+}) e férrica (Fe^{3+}), grande parte desempenha funções metabólicas e oxidativas (70% a 80%) e outra encontra-se sob a forma de armazenamento como ferritina e hemossiderina no fígado, baço e medula óssea (20% a 30%) [3,6].

Apesar de ser o segundo elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, não se apresenta em elevadas concentrações nas águas naturais [1]. Em geral, a população está exposta ao ferro principalmente por meio dos alimentos e bebidas. São encontrados elevados teores de ferro (≥ 2 mg/100 kcal) nas carnes vermelhas, gemas, chocolate, mariscos, vegetais verdes entre outros. O leite e derivados estão entre os alimentos com menor teor de ferro [3].

Para a maior parte dos organismos a carência ou excesso de ferro pode induzir a vários distúrbios. A anemia por deficiência de ferro é o desvio nutricional de maior prevalência em todo o mundo. Este resultado advém maioritariamente de carências alimentares, infecções, sangramento anormal e da baixa biodisponibilidade do metal em alimentos de origem vegetal.

Distúrbios no metabolismo do ferro têm sido apontados como responsáveis por danos no fígado e nos rins (hemacromatoses), os quais podem vir a causar cancro no fígado, cirrose, artrites, diabetes ou paragem cardíaca.

Estudos recentes têm relacionado níveis elevados de ferro a distúrbios neurodegenerativos como a doença de Parkinson's. O ferro também desempenha um papel fundamental em algumas doenças infecciosas importantes como a malária [9].

2.3 Métodos de análise do ferro

A necessidade de determinar ferro em diferentes amostras clínicas, medicinais, ambientais e industriais, têm levado a um aumento de métodos sensíveis e fiáveis para analisar o ferro. Também a especificação de metais é importante em diversas aplicações ambientais, biológicas, geológicas e medicinais, uma vez que permite avaliar o potencial risco de alguns metais. As propriedades físicas e químicas das espécies do metal depende muito do seu estado de oxidação, conseqüentemente uma determinação individualizada de cada espécie é importante [9].

Actualmente, existe um grande conjunto de métodos para a análise de ferro. Quando a quantidade de ferro é relativamente grande, como é o caso dos desperdícios industriais, os métodos gravimétricos e volumétricos são os mais comuns.

Nos métodos gravimétricos, as amostras de ferro solúveis podem ser analisadas pela precipitação de ferro (III) como um óxido hidratado, sendo aquecidas de seguida a 900-1000°C de modo a obter Fe_2O_3 anidrido. Primeiro, a amostra é aquecida com ácido nítrico para converter todo o ferro presente em ferro (III) e depois é tratada com um excesso de amónia para precipitar o óxido de ferro (III) [2].

Nos métodos volumétricos, a análise de soluções de ferro requer a redução de todo o ferro presente em ferro (II). A solução de ferro (II) pode ser então titulada com soluções padronizadas de permanganato de potássio, sulfato de cério (IV) ou perclorato de cério (IV). A titulação com permanganato pode ser complicada pela instabilidade temporal das soluções de permanganato e pela possibilidade de se obterem esteoquímicas incertas nas reacções. Estes problemas são eliminados pela titulação com cério (IV) mas, neste caso, o processo é mais dispendioso [2].

Em amostras com quantidades de ferro reduzidas, inúmeras técnicas são empregadas na análise de ferro e incluem espectroscopia de absorção atómica, quimioluminêscencia, potenciometria e colorimetria.

2.3.1 Espectroscopia de absorção atómica

A espectroscopia de absorção atómica (AAS) é talvez os métodos analíticos mais utilizados para a determinação de ferro numa variedade de amostras, como por exemplo: alimentos [10], vinho [11], cerveja [12], água do mar [13], água natural, solos e leite [14]. Com a espectroscopia de absorção atómica foi possível determinar ferro em concentrações abaixo de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ [15].

As técnicas de AAS não permitem a especificação de ferro e são utilizadas para determinar o ferro dissolvido total. O tamanho, peso e fragilidade destes instrumentos restringem a sua utilização no campo, sendo apenas utilizadas no laboratório. O custo envolvido na compra e o funcionamento destes equipamentos também são elevados. No entanto, estas técnicas são frequentemente utilizadas para verificar as medições de ferro dissolvido e são consideradas boas técnicas de referência [13].

2.3.2 Métodos colorimétricos

Os métodos colorimétricos são os métodos analíticos mais amplamente utilizados para a determinação de ferro numa variedade de amostras, nomeadamente em produtos farmacêuticos [16], alimentos [10], legumes [17], vinho [11], cerveja [12], água do mar [13], água natural [14,18], solos e leite [14].

De facto, o método da organização ISO (International Standards Organization) para a determinação do ferro total dissolvido em águas de consumo é o método espectroscópico, baseado na formação de um complexo corado entre o ferro (II) e a 1,10-fenantrolina. A medição do ferro total requer o pré-tratamento com um ácido forte, seguido pela redução química do ferro (III) a ferro (II) antes da formação do complexo. A determinação espectrofotométrica do complexo alaranjado tris(1,10-fenantrolina) ferro (II) foi descrita como uma técnica bastante sensível para a determinação de pequenas concentrações de ferro dissolvido, aplicável a concentrações na gama entre $0,01- 5 \text{ mg L}^{-1}$ [2,15].

A principal vantagem do método espectrofotométrico é que requer detectores simples, compactos e de baixo custo. Uma das desvantagens é a necessidade de converter uma ou ambas as espécies do metal num derivado antes da sua análise.

Nesta técnica, a análise envolve frequentemente uma complexação selectiva. A complexação apresenta duas vantagens significativas: maior sensibilidade do método espectrofotométrico e a preservação do estado de oxidação, conseguida pela escolha de um agente complexante adequado [13-15].

Uma série de agentes complexantes têm sido sugeridos, como a batofenantrolina, a 2,2'-dipiridil e a 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina (TPTZ). Recentemente, a ferrozina (3-(2-Piridil)-5,6-bis(4-ácido fenil sulfónico)-1,2,4 triazina) foi descrita como um agente complexante que permite menores limites de detecção (100pM) do que os agentes complexantes referidos anteriormente [19].

A desvantagem da utilização de agentes complexantes selectivos é que podem fazer variar a especiação de ferro na amostra, de que é exemplo a tendência da ferrozina em converter ferro (III) em ferro (II) sob certas condições. A maior parte dos métodos de ferrozina envolve a acidificação da amostra, que por sua vez pode promover a redução de ferro (III) na amostra. O ferro (II) é uma espécie que pode ser oxidada a ferro (III) e portanto são requeridos métodos rápidos de análise de ferro (II) usando amostras com pH básico de modo a manter o estado de oxidação [13].

2.3.3 Quimioluminescência

A quimioluminescência pode ser definida com a produção de radiação electromagnética por meio de uma reacção química. Nos métodos mais recentes para a determinação de ferro, as reacções de quimioluminescência têm sido acopladas com FIA (análise por injeção em fluxo). Esta técnica foi utilizada para estudar a especiação do ferro (II) e ferro (III), [20, 21], utilizando o luminol imobilizado numa coluna de resina de permuta aniónica como reagente de detecção.

Entre as maiores vantagens deste método incluem-se a robustez, portabilidade e baixo custo da instrumentação, rapidez da análise, baixos riscos de contaminação, capacidade de especiação e excelente sensibilidade. Este método apresenta, no entanto, uma desvantagem: não pode ser utilizado em ferro com complexantes orgânicos uma vez que vários factores envolvidos na quelação de ferro são desconhecidos [13].

2.3.4 Potenciometria

Nas últimas décadas, muitos sensores potenciométricos têm sido descritos para determinar ferro em produtos farmacêuticos [22-24], nas águas [23, 25-28] e no sangue [29]. Os sensores potenciométricos podem ser utilizados para o estudo da especiação de ferro, sendo a análise selectiva por meio de membranas selectivas a iões. Estes possuem várias vantagens: técnica simples e rápida, com características não destrutivas.

A maior parte dos sensores potenciométricos desenvolvidos permitem a detecção de ferro (III). No entanto, este tipo de sensores apresenta um problema que está relacionado com a baixa sensibilidade que advém do declive da recta de calibração que é reduzido devido à carga dos iões do analito (declive teórico Nernstiano relativo aos iões de Fe^{3+} deveria ser cerca de 20 mV/década, o qual é relativamente baixo e por vezes coloca a resposta do sensor na zona do erro absoluto) [9].

2.4 **Considerações gerais**

Os métodos mais comuns, quando a quantidade de ferro é relativamente grande, são os métodos volumétricos e gravimétricos, enquanto que em amostras com quantidades de ferro reduzidas, as técnicas mais comuns para a análise de ferro são a espectrofotometria de absorção atómica, a potenciometria e a colorimetria.

De um modo geral, os métodos mais frequentes implicam elevados custos de aquisição e operação, podendo, em certos casos, sofrer de falta de estabilidade e selectividade ao longo do tempo. Algumas destas técnicas, por necessitarem instrumentação sofisticada não permitem a monitorização directa e no campo.

A escolha dum método analítico em particular é geralmente ditada pela sua disponibilidade e facilidade. No entanto, para que um método se possa considerar adequado um método para análise do metal, devem ser considerados vários outros factores, entre os quais a sensibilidade, selectividade, precisão e exactidão, praticabilidade e economia.

Recentemente, a microbalança de cristais de quartzo tem sido utilizada na análise de metais, como o sódio [30]. A utilização da QCM na análise de metais apresenta claras

vantagens práticas nomeadamente resposta linear com a concentração, independente dos coeficientes de actividade e da carga do ião, a facilidade de construção, não existe necessidade de referência interna e de cuidados no acondicionamento (indispensável nos eléctrodos selectivos, por exemplo). Adicionalmente, os componentes da microbalança de cristais de quartzo são facilmente adquiridos a baixo custo, tem uma configuração bastante simples e os sensores de massa são extremamente sensíveis, sendo capazes de medir variações de massa na escala do nanograma. Assim, o desenvolvimento de um novo sensor para ferro baseado em cristais piezoeléctricos parece-nos ser pertinente e poder vir a ser útil.

2.5 Referências bibliográficas

1. C. P. Marshall, R. W. Fairbridge, *Encyclopedia of geochemistry*, Kluwer, Dordrecht, 1999.
2. R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley, Boston, 1991.
3. I. V. Lima, M. F. M. Pedrozo, *Ecotoxicologia do ferro e seus compostos*, Salvador, 2001.
4. E. Berman, *Toxic metals and their analysis*, Heyden, London, 1980, p 293.
5. M. J. C. d. Sousa, *Determinação de ferro em águas salgadas por métodos voltamétricos seminário e projecto*, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1990, p 139.
6. S. S. Queiroz, M. A. A. Torres, Iron deficiency anemia in children, *J. pediatr.* 76 (2000) S298-S304.
7. http://www.fisfar.ufc.br/v2/graduacao/arquivo_aulas/fisiologia_do_sangue_hemerson.pdf (consultado em 2008)
8. A. L. Lehninger, *Principios de bioquímica*, Omega, Barcelona, 1984, p 1013.
9. X. B. Zhang, G. Cheng, W. J. Zhang, G. L. Shen, R. Q. Yu, A fluorescent chemical sensor for Fe³⁺ based on blocking of intramolecular proton transfer of a quinazolinone derivative, *Talanta* 71 (2007) 171-177.
10. M. T. Vidal, M. C. Pascual-Marti, A. Salvador, C. Llabata, Determination of essential metals in complete diet feed by flow injection and flame atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.* 72 (2002) 221-229.

11. S. L. C. Ferreira, H. S. Ferreira, R. M. de Jesus, J. V. S. Santos, G. C. Brandao, A. S. Souza, Development of method for the speciation of inorganic iron in wine samples, *Anal. Chim. Acta* 602 (2007) 89-93.
12. P. Ampan, S. Lapanantnoppakhun, P. Sooksamiti, J. Jakmune, S. Kradtap Hartwell, S. Jayasvati, G. D. Christian, K. Grudpan, Determination of trace iron in beer using flow injection systems with in-valve column and bead injection, *Talanta* 58 (2002) 1327-1335.
13. E. P. Achterberg, T. W. Holland, A. R. Bowie, R. Fauzi, C. Mantoura, P. J. Worsfold, Determination of iron in seawater, *Anal. Chim. Acta* 442 (2001) 1-14.
14. M. A. Akl, Preconcentration extractive separation, speciation and spectrometric determination of iron(III) in environmental samples, *Microchem. J.* 75 (2003) 11p.
15. J. Jezek, J. W. Dilleen, B. G. D. Haggett, A. G. Fogg, B. J. Birch, Hexacyanoferrate(III) as a mediator in the determination of total iron in potable waters as iron(II)-1,10-phenanthroline at a single-use screen-printed carbon sensor device, *Talanta* 71 (2007) 202-207.
16. A. F. Oliveira, J. A. Nobrega, O. Fatibello-Filho, Asynchronous merging zones system: spectrophotometric determination of Fe(II) and Fe(III) in pharmaceutical products, *Talanta* 49 (1999) 505-510.
17. A. Quinteros, R. Farre, M. J. Lagarda, Optimization of iron speciation (soluble, ferrous and ferric) in beans, chickpeas and lentils, *Food Chem.* 75 (2001) 365-370.
18. P. L. Croot, K. A. Hunter, Determination of Fe(II) and total iron in natural waters with 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin (PDT), *Anal. Chim. Acta* 406 (2000) 289-302.
19. S. Blain, P. Treguer, Iron(II) and Iron(III) Determination in sea-water at the nanomolar level with selective online preconcentration and spectrophotometric determination, *Anal. Chim. Acta* 308 (1995) 425-432.
20. W. Qin, Z. J. Zhang, F. C. Wang, Chemiluminescence flow system for the determination of Fe(II) and Fe(III) in water, *Fresen. J. Anal. Chem.* 360 (1998) 130-132.
21. W. Qin, Z. J. Zhang, C. J. Zhang, Chemiluminescence flow sensor with immobilized reagents for the determination of iron(III), *Mikrochim. Acta* 129 (1998) 97-101.

22. W. H. Mahmoud, Iron ion-selective electrodes for direct potentiometry and potentiometric titrimetry in pharmaceuticals, *Anal. Chim. Acta* 436 (2001) 199-206.
23. V. K. Gupta, A. K. Jain, S. Agarwal, G. Maheshwari, An iron(III) ion-selective sensor based on a mu-bis(tridentate) ligand, *Talanta* 71 (2007) 1964-1968.
24. A. Sil, V. S. Ijeri, A. K. Srivastava, Coated-wire iron(III) ion-selective electrode based on iron complex of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, *Sens. and Actuators BChem.* 106 (2005) 648-653.
25. S. S. M. Hassan, S. A. M. Marzouk, A novel ferroin membrane sensor for potentiometric determination of iron, *Talanta* 41 (1994) 891-899.
26. M. H. Mashhadizadeh, I. S. Shoaie, N. Monadi, A novel ion selective membrane potentiometric sensor for direct determination of Fe(III) in the presence of Fe(II), *Talanta* 64 (2004) 1048-1052.
27. A. R. Fakhari, M. Alaghemand, M. Shamsipur, Iron(III)-selective membrane potentiometric sensor based on 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H, 23H-porphyrin, *Anal. Lett.* 34 (2001) 1097-1106.
28. M. B. Saleh, Iron(III) ionophores based on formylsalicylic acid derivatives as sensors for ion-selective electrodes, *Analyst* 125 (1999) 179-183.
29. G. Ekmekci, D. Uzun, G. Somer, S. Kalayci, A novel iron(III) selective membrane electrode based on benzo-18-crown-6 crown ether and its applications, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 36-40.
30. M. T. S. R. Gomes, J. R. M. L. Costa, J. A. B. P. Oliveira, The quantification of sodium in mineral waters using a quartz crystal microbalance, *Talanta* 59 (2003) 247-253.

Capítulo 3 – Microbalança de cristais de piezoelétricos de quartzo

3.1 Introdução

A microbalança de cristais de quartzo é um dispositivo particularmente atractivo por ser um detector extremamente sensível a variações de massa, baseando-se no fenómeno de piezoelectricidade que ocorre nos cristais de quartzo. Neste capítulo são definidas e descritas as principais características deste dispositivo.

3.2 Piezoelectricidade e cristais de quartzo

A piezoelectricidade é a propriedade que certos materiais possuem de gerarem uma diferença de potencial proporcional à pressão aplicada, quando sujeitos a uma compressão [1]. Este fenómeno foi descoberto, em 1880, por Pierre e Jacques Curie, mas só em 1881 a designação piezoelectricidade foi sugerida por W. Henkel. Ainda nesse ano, Lippmann verificou a existência do efeito oposto confirmado também pelos irmãos Curie, e passados alguns anos de intensa investigação apoiada pelos princípios termodinâmicos, foram publicados trabalhos que se tornaram referências importantes na área da piezoelectricidade [2, 3].

A piezoelectricidade ocorre em cristais que não possuem centro de simetria, como por exemplo o quartzo. Os cristais de quartzo podem ser classificados em 32 classes, de acordo com os seus elementos de simetria em nível cristalográfico, das quais 21 classes não possuem centro de simetria sendo 20 piezoelétricas [1, 3, 4].

Quando uma pressão mecânica deforma a rede cristalina, Figura 2, o centro de cargas positivas e negativas desloca-se, dando-se o aparecimento de cargas à superfície. Realça-se desta forma a importância de utilizar cristais que não possuem centro de simetria, uma vez que é essa característica que permite a ocorrência de um dipolo eléctrico quando é aplicada ao cristal uma pressão homogénea, como exigido pelo efeito piezoelétrico [2].

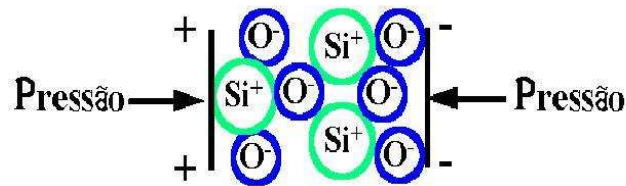


Figura 2: Efeito piezoelétrico no quartzo [2].

O quartzo alfa (α -SiO₂) é o cristal piezoelétrico mais comum devido às suas peculiares características: inerte, insolúvel em água e resiste termicamente até 579° C, mantendo inalteradas as suas características piezoelétricas. Para além disso, apresenta um excelente factor de qualidade (Q), sendo este definido como a razão entre a energia armazenada e a energia perdida por ciclo durante a oscilação que garante a estabilidade da frequência [1, 5, 6].

A estrutura cristalográfica do quartzo pode ser representada por um sistema de coordenadas e a anisotropia do quartzo permite o corte do cristal em determinados ângulos (referentes à orientação do substrato em relação à estrutura do cristal). A escolha do eixo e do ângulo de corte determina as propriedades físicas e elétricas do quartzo como oscilador. Geralmente são utilizados dois ângulos específicos: o corte AT e o corte BT, em relação ao eixo dos z (Figura 3).

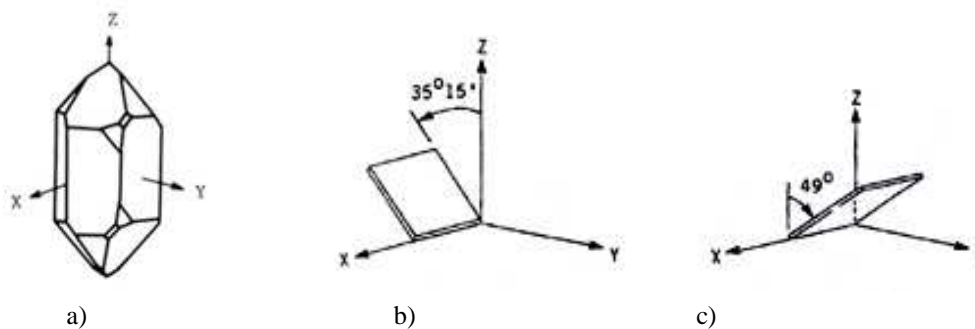


Figura 3: a) Estrutura cristalina do quartzo com representação dos eixos coordenados, b) orientação do corte AT e c) orientação do corte BT [7].

O corte AT é superior ao corte BT no que respeita ao coeficiente de temperatura e sensibilidade à massa. Os cristais mais comuns são os de corte AT (ângulo de corte de 35°15' em relação ao eixo dos z) devido ao coeficiente de dependência com a temperatura

ser praticamente zero para temperatura igual a 25°C, o que permite trabalhar com frequências muito estáveis à temperatura ambiente [1, 2, 7].

3.3 Fundamentos teóricos

Nas microbalanças de cristais piezoelétricos são depositados dois eléctrodos, um de cada lado do cristal de quartzo. O conceito da microbalança baseia-se na diminuição da frequência de vibração do cristal oscilante pela sorção selectiva de um determinado composto na superfície do cristal. Este sistema permite por conseguinte, detectar qualquer espécie química que ao interagir com os eléctrodos do cristal piezoelétrico, altere a sua massa.

Na Figura 4 está representado um cristal piezoelétrico típico com eléctrodos em ambos os lados vistos de acima. Estes eléctrodos, de ouro ou prata, são utilizados para induzir um campo eléctrico que produz uma oscilação mecânica, uma onda estacionária no todo do cristal [1].

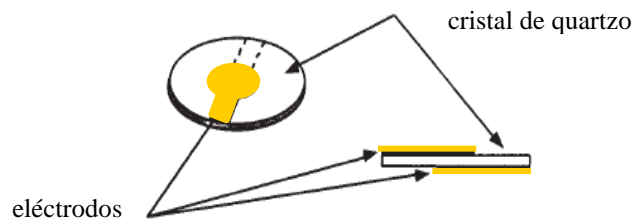


Figura 4: Um cristal piezoelétrico típico com eléctrodos em ambos os lados vistos de acima [8].

Quando se utilizam cristais AT, a direcção de oscilação na QCM é a de cisalhamento (propagação da onda perpendicularmente ao campo eléctrico). A Figura 5 mostra um desenho esquemático representando o deslocamento cisalhante dos planos do cristal quando se aplica um campo eléctrico perpendicular à superfície do mesmo [1, 3, 9].

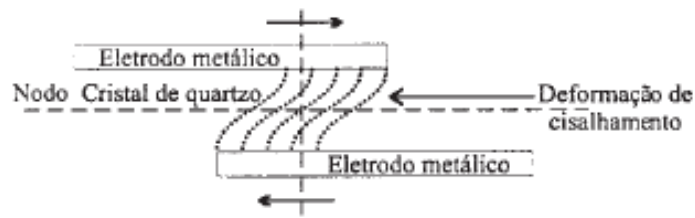


Figura 5: Desenho esquemático de um cristal, mostrando o nodo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento [9].

De acordo com Sauerbrey [10], para pequenas variações de massa o decréscimo da frequência de vibração de um cristal, que se observa com a deposição de um filme, é linearmente proporcional à massa depositada. Este desenvolveu uma relação entre a massa do filme depositado num cristal de quartzo AT, vibrando no modo de cisalhamento, e a variação da frequência (equação 1). É possível através desta equação determinar a variação de frequência esperada (Δf , Hz) para a deposição de uma certa massa (Δm , g) e esta depende de factores como a frequência fundamental do cristal de quartzo (f_0 , MHz) e da área activa do cristal (A , cm^2).

$$\Delta f = -2.26 \times 10^6 f_0^2 \frac{\Delta m}{A}$$

Equação 1

Na Figura 6 está esquematicamente representado o princípio fundamental da microbalança de cristais de quartzo. Um aumento da massa no cristal de quartzo provoca uma diminuição na frequência (a), enquanto que uma diminuição de massa provoca um aumento da frequência (b).

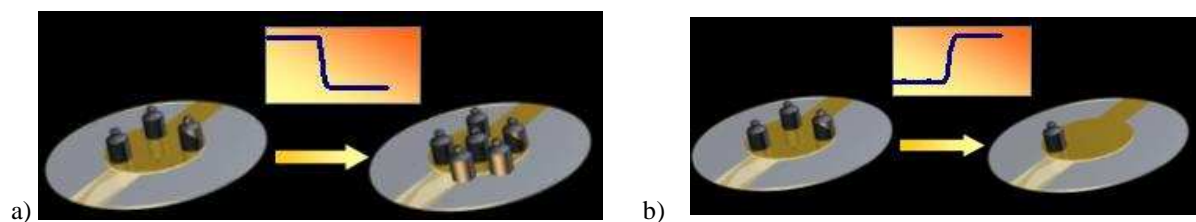


Figura 6: Princípio fundamental da microbalança de cristais de quartzo [11].

Na microbalança de cristais de quartzo, sempre que a interacção entre o analito e os eléctrodos do cristal não resultar numa variação de massa significativa, é necessário aplicar um revestimento.

3.3.1 Revestimento

A selecção do revestimento de um cristal depende essencialmente da sua estabilidade, reversibilidade, tempo de resposta, reprodutibilidade e selectividade ao analito.

A estabilidade do sensor está relacionada com diversos factores como a evaporação do revestimento, oxidação ou saturação dos locais activos que, quando expostos durante um longo período podem degradar o seu funcionamento.

Relativamente à reversibilidade, usualmente pretende-se que o detector seja reversível, de forma a reutilizar o sensor. Nos detectores irreversíveis ocorre a degradação gradual da superfície activa do eléctrodo, de tal forma que a superfície tem de ser renovada periodicamente.

A resposta do sensor é influenciada pelo tipo de interacções entre a superfície e o analito, assim como pela quantidade de revestimento e portanto deve-se assegurar a reprodutibilidade da aplicação do revestimento. Os problemas inerentes à irreprodutibilidade da deposição do revestimento podem ser resolvidos a partir de uma recta de calibração, contudo existem outros factores que podem influenciar as respostas que não são facilmente controláveis como por exemplo a temperatura, a humidade, as alterações dos revestimentos ao longo do tempo ou mesmo a variação da linha de base [1, 12].

3.4 **Microbalança de cristais de quartzo em líquidos**

As aplicações iniciais da QCM em ambientes líquidos não obtiveram êxito, uma vez que o cristal de quartzo cessava o movimento de oscilação quando imerso em solução. A primeira aplicação de um dispositivo acústico como sensor em fase líquida que obteve sucesso foi conduzida por Konash e Bastiaans [13] por meio do emprego de cristais

piezoelétricos de quartzo como detectores de massa para cromatografia líquida. Eles concluíram que uma massa adicional sobre o cristal provocava uma dissipação de energia do cristal através da propagação de uma onda perpendicular ao cristal.

Nomura e Okuhara [14], ao estudar as variações de frequência obtidas pela imersão de uma das faces do cristal em 17 líquidos orgânicos, sugeriram a relação da variação de frequência com a densidade (ρ) e viscosidade do líquido (η), como mostra a equação 2, tendo em conta que os parâmetros a e b são constantes que dependem do cristal utilizado.

$$\Delta f = a\rho^{1/2} + b\eta^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

Estes investigadores concluíram que o cristal não oscilava na presença de líquidos de elevada densidade e/ou viscosidade. Bruckenstein e Shay [15] apresentaram uma teoria semelhante à apresentada por Kanazawa e Gordon [16, 17] na mesma época, baseada num modelo físico simples no qual se considerava o cristal de quartzo como um sólido elástico sem perdas, e o líquido, como um fluido puramente viscoso. Segundo Kanazawa e Gordon, a variação de frequência era provocada pelo acoplamento da oscilação do cristal com a propagação de uma onda de cisalhamento amortecida no líquido, onde o comprimento de decaimento da onda era uma função da densidade e viscosidade no interior do líquido. Com base nessa teoria, Bruckenstein derivou uma expressão que relaciona a variação da frequência com as propriedades da solução, conforme a equação 3, onde Δf é a variação de frequência, n o número de faces em contacto com o líquido, f a frequência de ressonância em série (Hz) e η_L e ρ_L a viscosidade e densidade do líquido, respectivamente:

$$\Delta f = -2.26 \times 10^{-6} n f^{3/2} (\eta_L \rho_L)^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

Depois dos trabalhos conduzidos por Nomura e Okuhara [14], outros grupos de pesquisa comprovaram que, além da viscosidade e densidade do líquido, alguns parâmetros são de grande relevância para a aplicação da QCM em ambientes líquidos. Após essa investigação concluiu-se que uma QCM pode funcionar em meio líquido, mas que nem sempre se comporta como previsto pela equação de Bruckenstein uma vez que outros factores podem influenciar o comportamento do oscilador. Contudo, na maior parte das aplicações das microbalanças, as relações mais utilizadas continuam a ser a de Sauerbrey e

a de Brucknstein, muito embora, devido às simplificações feitas nas suas deduções, essas equações passem a ser semiquantitativas e outros factores como a fixação mecânica do cristal ou temperatura possam afectar a exactidão absoluta. Por esse motivo, é necessário empregar curvas de calibração nos trabalhos quantitativos [1-3, 18].

3.5 Aplicações

Actualmente, a microbalanço de cristais de quartzo apresenta uma grande variedade de aplicações nas mais diversas áreas: alimentar, análises clínicas e ambientais. As aplicações mais comuns das microbalanças de cristais piezoelétricos incluem detectores de poluentes gasosos e solventes orgânicos em águas, imunossensores, biosensores de ADN (ácido desoxirribonucleico), análise de drogas, análise de metais em electroquímica, entre outras [2, 3, 7].

3.6 Referências bibliográficas

1. M. T. S. d. R. Gomes, Desenvolvimento de sensores baseados em microbalanças de cristais piezoelétricos para a determinação de CO₂ e SO₂, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1996.
2. M. I. d. S. Veríssimo, Aplicações analíticas de sensores de massa baseados em diferentes substratos piezoelétricos, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.
3. A. Yamasaki, Estudos de adsorção de metais com interesse ambiental utilizando sensores acústicos de cristais piezoelétricos de quartzo, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
4. <http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Janshoff/Paper/sensorsupdate.pdf> (consultado em 2008)
5. J. F. Alder, J. J. McCallum, Piezoelectric-crystals for mass and chemical measurements - a review, *Analyst* 108 (1983) 1169-1189.
6. J. Hlavay, G. G. Guilbault, Applications of piezoelectric crystal detector in analytical-chemistry, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1890-1898.

7. C. K. O'Sullivan, G. G. Guilbault, Commercial quartz crystal microbalances - theory and applications, *Biosensors & Bioelectronics* 14 (1999) 663-670.
8. K. Bizet, C. Gabrielli, H. Perrot, Biosensors based on piezoelectric transducers, *Analisis* 27 (1999) 609-616.
9. H. Varela, M. Malta, R. M. Torresi, Low cost in situ techniques in electrochemistry: the quartz crystal microbalance, *Química Nova* 23 (2000) 664-679.
10. G. Sauerbrey, Verwendung Von Schwingquarzen Zur Wagung Dunner Schichten Und Zur Mikrowagung, *Z. Phys.* 155 (1959) 206-222.
11. <http://www.bioage-srl.com/Products%20-%20Elettra%20-%20Principle.htm>
(consultado em 2008)
12. M. T. S. R. Gomes, A. C. Duarte, J. A. B. P. Oliveira, Critical assessment of the parameters that affect the selection of coating compounds for piezoelectric quartz crystal microbalances, *Talanta* 48 (1999) 81-89.
13. P. L. Konash, G. J. Bastiaans, Piezoelectric-crystals as detectors in liquid-chromatography, *Anal. Chem.* 52 (1980) 1929-1931.
14. T. Nomura, M. Okuhara, Frequency-shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids, *Anal. Chim. Acta* 142 (1982) 281-284.
15. S. Bruckenstein, M. Shay, Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 1295-1300.
16. K. K. Kanazawa, J. G. Gordon, The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid, *Anal. Chim. Acta* 175 (1985) 99-105.
17. K. K. Kanazawa, J. G. Gordon, Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1770-1771.
18. M. T. S. R. Gomes, M. I. S. Verissimo, J. A. B. P. Oliveira, Analytical advantages of monitoring a particular characteristic frequency in a thickness shear mode acoustic wave sensor, *Sens. and Actuators BChem.* 78 (2001) 331-336.

Capítulo 4 – Escolha do revestimento para o sensor de ferro

4.1 Introdução

A microbalança de cristais de quartzo é um dispositivo simples, compacto e barato, que já demonstrou poder ser utilizado na análise de metais [1]. Neste caso, pretende-se desenvolver um sensor baseado na microbalança de cristais de quartzo para quantificar ferro. Este metal é, normalmente, analisado no seu estado de oxidação mais elevado, isto é, Fe^{3+} , por se tratar da forma mais estável e consequentemente a mais comum.

Como foi visto no capítulo anterior, sempre que a espécie a detectar não interaccua directamente com os eléctrodos do cristal, é necessário revestir a sua superfície com uma substância que interaccue. Neste sentido, é necessário ter em consideração as substâncias que interagem com ferro (III).

De referir que, o composto utilizado para revestir o cristal piezoeléctrico de quartzo para além de interagir com o ferro (III), deverá ser selectivo a este. O revestimento do sensor também deverá ser estável e reversível, de modo a se poder reutilizar o sensor.

4.2 Reacções e complexos com ferro (III)

Em solução aquosa, o ião férrico (Fe^{3+}) é complexado com água. Os principais passos da hidrólise do ião férrico em solução aquosa podem ser representados pela série de equações descritas na tabela seguinte.

Tabela 1: Reacções de hidrólise do Fe^{3+} , a 25°C [2].

Reacção	pK _a
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	2,2
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	2,9
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	3,5
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + \text{H}^+$	6
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	10

As reacções de hidrólise descritas são reacções ácido-base, por isso o pH das soluções irá ter influência na distribuição das várias espécies. Na Figura 7 está representado o diagrama de distribuição das espécies de ferro (III) predominantes em

solução aquosa em função do pH, isto é, os complexos aquosos mais abundantes em termos de fracção molar, entre 0 e 100%, na zona de pH entre 0-11.

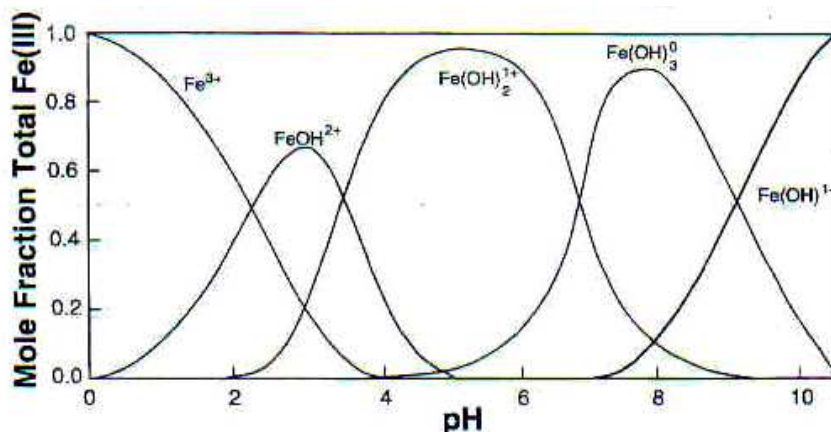


Figura 7: Diagrama de distribuição das espécies de ferro (III) predominantes em solução aquosa [3].

A partir da figura anterior verifica-se que o Fe^{3+} livre apenas apresenta uma fracção molar superior às outras espécies de ferro (III) até pH 2, enquanto que a outros valores de pH (2-10) predominam os produtos de hidrólise, como por exemplo: a pH 3 predomina a espécie FeOH^{2+} , a pH 5 a espécie Fe(OH)_2^+ e a pH 8 predomina o Fe(OH)_3 . Desta forma, observa-se que o ião férrico raramente existe apenas como ião Fe^{3+} livre, existindo mais frequentemente como hidroxicomplexos.

O ferro (III) forma complexos com um grande número de ligandos. A maioria dos complexos são octaédricos, apesar dos tetraédricos (FeCl_4^-) e piramidais também serem importantes [4-7]. Exemplos incluem:

- complexo hexacoordenado com o S e o ião ferro (III), como é o caso de $[\text{Fe(SCN)}_6]^{3-}$;
- complexos estáveis formados com Fe^{3+} e o ião cianeto (CN^-) como o ião hexacianoferrato (III), Fe(CN)_6^{3-} ;
- complexos formados com ferro (III) e citrato, $[\text{Fe(citrato)}_2]^{3-}$;
- o ião ferro (III) forma com o ião oxalato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ um complexo trioxalato, $[\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$;

O ferro forma ainda complexos com quelatos. Um quelato é um ligando multidentado, o qual se liga em mais do que um sítio ao átomo do metal, como por

exemplo as dicetonas, o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), ligandos polipiridilo (fenantrolina ou 2,2'-dipiridil) e macrociclos como as porfirinas [4].

4.3 Aplicações de membranas líquidas

As membranas líquidas de eléctrodos selectivos a iões, baseadas em substâncias líquidas imiscíveis em água e incorporadas numa membrana polimérica, têm sido amplamente utilizadas em medições potenciométricas directas. Estes eléctrodos selectivos a iões são particularmente importantes porque permitem a medição de vários catiões polivalentes assim como alguns aniões [8].

Actualmente a aplicação de membranas líquidas ultrapassam o conceito de eléctrodos selectivos a iões. Dadas as suas excepcionais propriedades também podem ser utilizadas como revestimento de cristais piezoeléctricos de quartzo em situações em que o analito não interage com os eléctrodos.

As membranas poliméricas com vista a serem usadas como revestimento dos eléctrodos de cristais piezoeléctricos de quartzo obtêm-se habitualmente adicionando (num dado solvente) um polímero (PVC, policloreto de vinilo), um plastificante e um agente complexante (o ionóforo selectivo para o ião em estudo). Por vezes, é ainda acrescentado um sal lipofílico ou permutador de iões.

Enquanto que a permeoselectividade da membrana é garantida pelas suas propriedades de troca de ião e pela hidrofobicidade, é a complexação selectiva do ião analito por um ligando, o chamado ionóforo, que assegura que a membrana responda selectivamente ao ião alvo dentro de uma matriz complexa [9].

4.3.1 Revisão de trabalhos publicados

Na Tabela 2 estão representadas as principais características das membranas utilizadas em sensores para detectar ferro (III) de alguns dos trabalhos descritos na bibliografia. As principais características enunciadas na tabela são: a composição da membrana (1.polímero, 2.plastificante, 3.ionóforo e 4.sal lipofílico), a selectividade e a concentração de ferro à qual é obtida uma resposta Nernstiana linear. Posteriormente, alguns destes trabalhos serão analisados mais detalhadamente.

Tabela 2: Principais características de membranas selectivas a iões de ferro (III).

Composição da membrana	Gama de concentrações de ferro com resposta linear (mol dm^{-3})	Selectividade	Referência
1. PVC 2. Acetato de benzilo (DBP) 3. Porfirina 5,10,15,20-tetraquis-(pentafluorofenil)-21H,23H-porfirina (TPFPP) 4. Ácido oléico (BA)	$10^{-4} - 10^{-6}$	Muito boa	[10]
1. PVC 2. Dibutilftalato 3. Par iónico entre o anião $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$ e o catião Aliquat(tricaprilmetilamónio)	$10^{-3} - 10^{-1}$	Boa	[11]
1. PVC 2. Éter 2-nitrofenilpentílico (NPPE) 3. Éter trans-dinitro-dibenzo-18-6 coroa 4. Tetrafenilborato de tetrabutílamónio (TBATPB)	$10^{-4} - 10^{-1}$	Boa	[12]
1. PVC 2. DBP 3. 2-[(2-hidroxi-1-propenil-buta-1,3-dienilimino)-metil]-4- <i>p</i> -tolilazofenol (HPDTP)	$3,5 \times 10^{-6} - 4,0 \times 10^{-2}$	Boa	[13]
1. PVC 2. Éter <i>o</i> -nitrofeniloctílico (NPOE) 3. Ácido <i>p</i> -cloroanilino-3-formilsalicílico 4. Tetraquis(4-clorofenil)borato de potássio	$5 \times 10^{-5} - 10^{-1}$	Boa	[14]
1. PVC 2. Dibutilftalato 3. Complexo de ferro e 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (ciclám)	$10^{-6} - 10^{-2}$	Interferência de ferro (II)	[15]
1. PVC 2. Cloronaftaleno 3. 2-fenil-1,3-bis[3'-aza-4'-(2'-hidroxifenil)-prop-4-en-1'-il]-1,3-imidazolidina 4. Tetrafenilborato de sódio	$6,3 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1}$	Muito boa	[16]

- De acordo Fakhari *et al* [10], prepararam uma membrana constituída por PVC, pelo aditivo ácido oléico, pelo plastificante acetato de benzilo e pelo ionóforo TPFPP. Neste trabalho vários parâmetros foram analisados: estabilidade e reprodutibilidade, tempo de resposta, declive da recta de calibração, influência do pH e selectividade. Foi demonstrada uma selectividade muito boa para o Fe^{3+} sobre uma grande variedade de outros catiões com pH entre 3-4, seguindo a ordem: $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. O sensor proposto por Fakhari exhibe um tempo de resposta de 10s, pode ser utilizado pelo menos 8 semanas sem nenhuma divergência nos potenciais e consegue detectar ferro (III) na gama de concentrações entre 10^{-4} e 10^{-6} mol dm^{-3} . Neste trabalho foi analisada a determinação directa do ferro em amostras de águas, comprovando a especiação de ferro em soluções aquosas.
- A utilização do complexo de citrato de ferro com Aliquat como camada sensível de um eléctrodo selectivo ao ião Fe^{3+} foi descrita por Fatibello-Fillho *et al* [11]. A construção deste sensor baseou-se na incorporação de um par iónico, formado pelo anião $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$ e o catião tricaprilmetilamónio (Aliquat), numa membrana com dibutilftalato e PVC. O eléctrodo apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de ferro (III) de $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-1}$ mol dm^{-3} em meio de citrato $1,0$ mol dm^{-3} e um tempo de vida de pelos menos 6 meses. Foi investigado o efeito do pH, da concentração de citrato e de alguns catiões sobre a resposta do eléctrodo. Demonstrou-se que não existia uma variação significativa no potencial a valores de pH entre 2-7, o eléctrodo apresentava boa selectividade e a sensibilidade aumentava com o aumento da concentração de citrato. Neste artigo foi ainda descrita a aplicação deste eléctrodo na determinação de ferro em amostras de vitaminas, obtendo-se resultados concordantes com os que foram obtidos por espectroscopia de absorção atómica.
- Ekmekci *et al* [12], desenvolveram um eléctrodo selectivo ao ferro (III) (na forma de estrutura FeCl_4^-) baseado num éter coroa. A membrana do eléctrodo era constituída por PVC, éter trans-dinitro-dibenzo-18-6 coroa, éter 2-nitrofenilpentílico como plastificante e tetrafenilborato de tetrabutylamónio como sal lipofílico. O eléctrodo desenvolvido permite

a determinação de ferro (III) na gama de concentrações entre 10^{-6} - 10^{-1} mol dm⁻³ e pode ser utilizado em matrizes complexas com o sangue. A resposta do eléctrodo apenas ocorre em presença de ferro (III) e ácido clorídrico, a baixos valores de pH, sendo o eléctrodo selectivo ao ferro na forma FeCl₄⁻. Este eléctrodo exhibe boa reprodutibilidade, respostas rápidas e boa selectividade para o ferro (III) face a outros iões (Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, K⁺, Na⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺).

- De acordo Mashhadizadeh *et al* [13], uma membrana altamente selectiva aos iões de ferro (III) foi preparada usando HPDTP como ionóforo. O eléctrodo exhibe uma resposta linear aos iões ferro (III) na gama de concentrações entre $3,5 \times 10^{-6}$ – $4,0 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ e pode ser utilizado a valores de pH entre 4,5 e 6,5. O sensor proposto por Mashhadizadeh e seus colaboradores mostra uma boa selectividade ao ião Fe³⁺ em comparação com outros metais (Fe²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ e Ca²⁺). As respostas do sensor são rápidas e pode ser utilizado durante pelo menos 2 meses. Este sensor potenciométrico foi utilizado para determinar Fe³⁺ em amostras de águas.

- Saleh *et al* [14] descreveram uma membrana selectiva a ferro (III) baseada em derivados do ácido formilsalicílico. Foram estudados os efeitos de vários plastificantes, suportes de membranas, sais lipofílicos e pH na resposta do potencial. A membrana com melhor desempenho continha PVC, éter *o*-nitrofeniloctílico como plastificante, tetraquis(4-clorofenil)borato de potássio como sal lipofílico e ácido *p*-cloroanilino-3-formilsalicílico. O eléctrodo exhibia um bom declive Nernstiano para o intervalo de concentrações de FeCl₃ entre 5×10^{-5} – 10^{-1} mol dm⁻³ e uma elevada selectividade para o ferro(III) relativamente a iões metálicos alcalinos. A selectividade e a resposta do eléctrodo permaneceu inalterada durante quase 1 mês, sendo o potencial independente do pH entre 2,1 e 3,3. O sensor proposto por Saleh e seus colaboradores foi utilizado com sucesso na determinação de ferro em alguns materiais rochosos.

- Sil *et al* [15], desenvolveram um sensor potenciométrico para a determinação de ferro (III) baseado na formação do complexo ferro-ciclám. A membrana era constituída por PVC, dibutilftalato e o complexo de ferro e 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (ciclám). A gama de concentração de ferro (III) total em que se obteve uma resposta linear Nernstiana

foi entre 10^{-6} e 10^{-2} mol dm⁻³ e a resposta do eléctrodo não era influenciada pelo pH a valores entre 1,3 e 3,5. O sensor demonstrou ser selectivo a alguns iões (Na⁺, K⁺, Ag⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cr³⁺ e Mg²⁺) mas o ferro(II) foi considerado interferente. Foram analisadas amostras farmacêuticas e os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos com os métodos convencionais.

- De acordo com Gupta *et al* [16], um ligando μ -bis(tridentado) designado 2-fenil-1,3-bis[3'-aza-4'-(2'-hidroxifenil)-prop-4-en-1'-il]-1,3-imidazolidina foi utilizado para desenvolver um sensor selectivo ao ferro. A melhor membrana era constituída pelo ligando, PVC, cloronaftaleno e tetrafenilborato de sódio. O sensor mostra uma resposta linear do potencial vs log [Fe³⁺], a valores de pH entre 3,5 e 5,5, quando a concentração de ferro (III) está entre $6,3 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ mol dm⁻³. O sensor apresenta uma resposta muito rápida, uma boa reprodutibilidade e selectividade. Comparando o sensor proposto por Gupta com outros sensores desenvolvidos (Mashhadizadeh *et al* [13] e Sil *et al* [15]), este apresenta-se como um melhor sensor em termos de selectividade e intervalo de pH operacional.

4.3.2 Conclusões gerais

A escolha do revestimento tem que ter em consideração, para além dos parâmetros analíticos, também os aspectos práticos. Como os ionóforos das membranas propostas por Saleh *et al* [14], Mashhadizadeh *et al* [13] e Gupta *et al* [16], teriam de ser sintetizados, não parecem ser a melhor opção para o revestimento.

Nos trabalhos desenvolvidos por Fatibello-Fillho *et al* [11] e Sil *et al* [15], a determinação de ferro foi baseada na formação de complexos de ferro (III), ferro(III)-citrato e ferro(III)-ciclám, respectivamente. Como a formação do complexo ferro(III)-citrato é relativamente estável ($K_f = 6,3 \times 10^{37}$), esta parece à partida ser uma boa opção para revestimento do cristal.

As porfirinas e derivados de éteres coroa também têm sido descritos como ionóforos para a construção de sensores baseados em membrana selectivas (Fakhari *et al* [10] e Ekmekci *et al* [12]). De facto, os complexos macrociclos exibem uma maior estabilidade do que complexos de cadeia aberta.

As porfirinas são conhecidas por formarem complexos estáveis e selectivos com iões metálicos, especialmente com iões Fe^{3+} . Neste sentido, a membrana composta pela porfirina TPFPP [10] parece ser uma boa opção para o revestimento do cristal piezoeléctrico de quartzo. Para além disso, se forem considerados os vários trabalhos publicados e revistos neste capítulo, a membrana mais sensível e selectiva ao ferro (III) é a membrana da porfirina TPFPP.

Em geral, os éteres coroa são dos ligandos macrociclos mais interessantes e já foram utilizados em sensores onde se ligaram selectivamente ao potássio [17], sódio [1] e outros iões [18], sendo ainda capazes de complexar outros catiões metálicos. Considerando o trabalho desenvolvido por Ekmekci et al [12], no qual o ferro (III) era complexado selectivamente com o éter trans-dinitro-dibenzo-18-6 coroa, a utilização deste éter coroa parece ser uma boa opção.

Considerando a discussão anterior e os trabalhos descritos na bibliografia, irão ser testadas várias membranas com os seguintes ionóforos: a porfirina TPFPP, o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$ e o éter trans-dinitro-dibenzo-18-6 coroa.

4.4 Referências bibliográficas

1. M. T. S. R. Gomes, J. R. M. L. Costa, J. A. B. P. Oliveira, The quantification of sodium in mineral waters using a quartz crystal microbalance, *Talanta* 59 (2003) 247-253.
2. S.J. Lippard, J.M. Berg, *Principles of bioinorganic chemistry*, Mill Valley (CA), University Science Books, 1994.
3. C.P. Marshall, R.W. Fairbridge, *Encyclopedia of geochemistry*, Kluwer Academic Encyclopedia of earth sciences series, Dordrecht, Kluwer, 1999.
4. R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley, Boston, 1991, p 27 vol.
5. I. V. Lima, M. F. M. Pedrozo, *Ecotoxicologia do ferro e seus compostos*, Salvador, 2001.
6. <http://www.e-escola.pt> (consultado em 2008)
7. M. J. C. d. Sousa, *Determinação de ferro em águas salgadas por métodos voltamétricos seminário e projecto*, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1990.

8. J. Wang, *Analytical electrochemistry*, Wiley, New York, 2000.
9. P. R. Silva, *Influência da composição da membrana polimérica na sensibilidade dos sensores de massa*, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.
10. A. R. Fakhari, M. Alaghemand, M. Shamsipur, Iron(III)-selective membrane potentiometric sensor based on 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H, 23H-porphyrin, *Anal. Lett.* 34 (2001) 1097-1106.
11. M. F. D. Teixeira, C. Aniceto, O. Fatibello, Ion-selective electrode for the determination of iron(III) in vitamin formulations, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 506-510.
12. G. Ekmekci, D. Uzun, G. Somer, S. Kalayci, A novel iron(III) selective membrane electrode based on benzo-18-crown-6 crown ether and its applications, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 36-40.
13. M. H. Mashhadizadeh, I. S. Shoaie, N. Monadi, A novel ion selective membrane potentiometric sensor for direct determination of Fe(III) in the presence of Fe(II). *Talanta* 64 (2004) 1048-1052.
14. M. B. Saleh, Iron(III) ionophores based on formylsalicylic acid derivatives as sensors for ion-selective electrodes, *Analyst* 125 (1999) 179-183.
15. A. Sil, V. S. Ijeri, A. K. Srivastava, Coated-wire iron(III) ion-selective electrode based on iron complex of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, *Sens. and Actuators BChem.* 106 (2005) 648-653.
16. V. K. Gupta, A. K. Jain, S. Agarwal, G. Maheshwari, An iron(III) ion-selective sensor based on a mu-bis(tridentate) ligand, *Talanta* 71 (2007) 1964-1968.
17. M. T. S. R. Gomes, K. S. Tavares, J. A. P. Oliveira, The quantification of potassium using a quartz crystal microbalance, *Analyst* 125 (2000) 1983-1986.
18. C. C. Su, M. C. Chang, L. K. Liu, New Ag⁺ and Pb²⁺ selective electrodes with lariat crown ethers as ionophores, *Anal. Chim. Acta* 432 (2001) 261-267.

Capítulo 5 – Instrumentação e procedimento experimental

5.1 Introdução

No capítulo anterior foram referidas algumas aplicações de membranas selectivas a iões no desenvolvimento de sensores potenciométricos para detectar ferro (III). Considerando os trabalhos descritos na bibliografia, foram seleccionados os seguintes revestimentos: membrana com porfirina TPFPP, membrana polimérica com porfirina TPFPP, membrana polimérica com Aliquat, membrana polimérica com o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$ e membranas com o éter coroa (éter trans-dinitro-dibenzo-18-6 coroa).

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas nos testes dos sensores de ferro (III), começando com o processo de revestimento dos cristais de quartzo e a montagem experimental.

5.2 Reagentes

Os reagentes que foram usados estão representados na tabela seguinte.

Tabela 3: Reagentes usados neste trabalho.

Reagentes	Descrição
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em 0,5 N HNO_3 (solução padrão de ferro 1000 ppm)	Panreac 313182
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	Panreac 231358
Água Milli-Q	
Citrato de tri-sódico dihidratado	Merck 6432
Hidróxido de amónio ca. 25% NH_3	Riedel-de Haën 30501
HNO_3 65%	Panreac 133255
HCl 37%	Riedel-de Haën 30721
NaOH	VWR BDH Prolabo 28240
Clorofórmio	Labscan a2505E
Aliquat 336	Aldrich 205613
PVC de alto peso molecular	Fluka 81392
Tetrahidrofurano	Riedel-de Haën 16212

Porfirina TPFPP	Aldrich 252921
DBPh (dibutilftalato)	Sigma Aldrich D2270
Ácido oleico	Sigma Aldrich 01008
Acetato de benzilo	Fluka 50475
Éter 2-nitrofenilpentílico	Fluka 73741
Éter dinitro-dibenzo-18-6 coroa	Sigma-aldrich S983594
Tetrafenilborato de tetrabutílamónio	Aldrich 281034

Todos os reagentes foram usados sem nenhuma purificação prévia e as soluções foram preparadas com água Milli-Q. O azoto utilizado era Alphagat proveniente do ArLíquido.

5.3 Lavagem do material

Para realizar qualquer tipo de análise, todos os materiais (copos, pipetas, seringas, etc.) foram adequadamente lavados com detergente, passados por água destilada e depois colocados em ácido nítrico (4M), à temperatura ambiente, durante pelo menos 12 horas. Após esse período, o material foi mais uma vez enxaguado abundantemente por água destilada e depois passado com água Milli-Q.

5.4 Metodologia e descrição da aparelhagem

Na figura seguinte está representado um esquema geral da instrumentação quando se utiliza a metodologia de análise por injeção em fluxo.

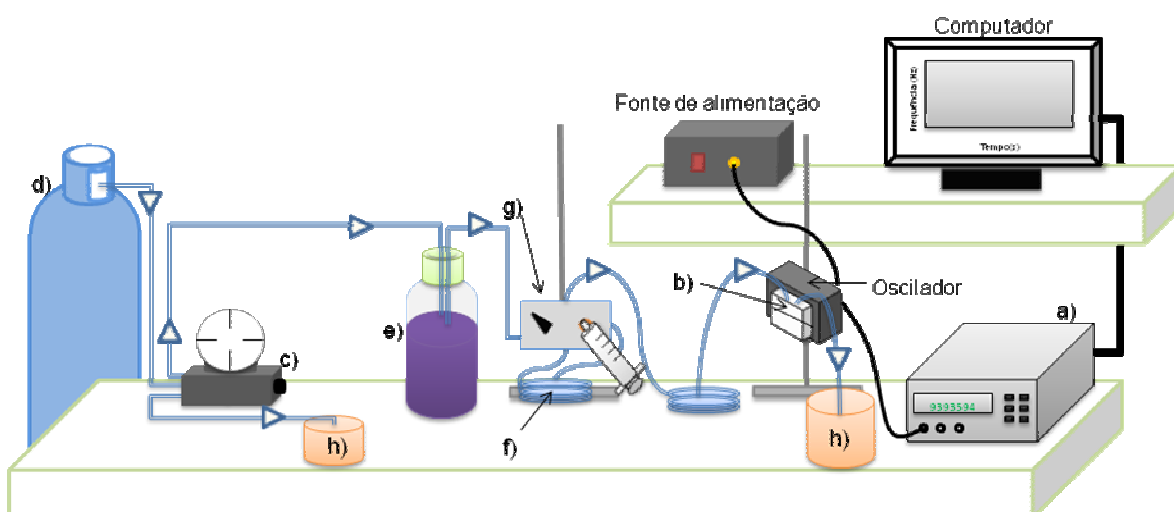


Figura 8: Montagem experimental utilizada: a) freqüencímetro, b) célula de PVC contendo o sensor, c) manômetro, d) azoto, e) garrafa contendo a solução, f) serpentina da amostra (0,5mL), g) válvula de injeção e h) esgoto.

Um regulador de pressão (OMNIFIT 3101) foi utilizado para manter uma pressão constante de azoto dentro da garrafa, contendo a água Milli-Q ou outra solução, controlada por um regulador de pressão. O líquido da garrafa desloca-se até à célula contendo o sensor, sob efeito da pressão.

O sensor foi colocado dentro de uma célula de PVC, representada na Figura 9, entre dois o-rings, ficando apenas uma das faces do sensor em contacto com a solução. A cavidade por onde passa o líquido foi especialmente desenhada de modo a reduzir a permanência de bolhas de ar que poderia levar à alteração da frequência de oscilação do sensor. A outra face do sensor permaneceu em contacto com o ar.

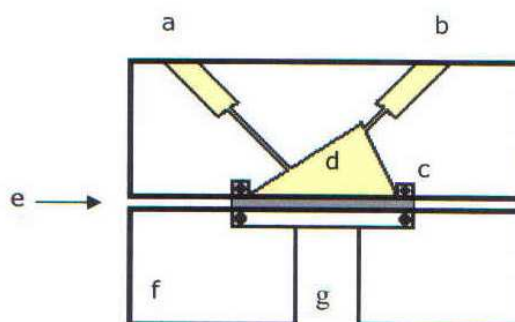


Figura 9: Célula que continha o sensor: a) entrada de líquido, b) saída de líquido, c) o-rings, d) líquido, e) sensor piezoelétrico (a cinzento), f) corpo da célula, g) abertura para o exterior (adaptada da referência [1]).

Antes de proceder a qualquer determinação verificava-se a inexistência de bolhas de ar, tanto nos tubos de teflon, como no reservatório de líquidos na célula. A amostra foi injectada para dentro do fluxo através de uma válvula de injeção (OMNIFIT 1106) com uma serpentina de 0,5 cm³. Um longo tubo separa a válvula de injeção e a célula do cristal de modo a criar um atraso entre os sinais da amostra e os picos de pressão.

O cristal encontrava-se ligado a um oscilador, que por sua vez estava ligado a uma fonte de alimentação. A frequência foi monitorizada com um frequencímetro (LEADER) que estava ligado ao computador através de um cabo GPIB.

5.5 Revestimento dos cristais

5.5.1 Lavagem dos cristais

Os cristais piezoelétricos utilizados nas experiências eram de 9MHz, corte AT, polidos e com eléctrodos de ouro (ICM). Antes do revestimento os cristais foram lavados com tetrahydrofurano (THF) e água destilada.

5.5.2 Preparação das soluções para os revestimentos

O revestimento da membrana com a porfirina TPFPP obteve-se dissolvendo uma pequena quantidade desta em tetrahydrofurano (THF). No caso da membrana polimérica com a porfirina TPFPP foi preparada de acordo com Fakhari et al [2]: PVC (30%), ácido oléico (10%), acetato de benzilo (55%) e TPFPP (5%). Depois de pesar ou medir cada composto, foi tudo dissolvido em tetrahydrofurano.

Relativamente à membrana polimérica do complexo [Fe(citrato)₂][Aliquat]₃ foi preparada de acordo com Fatibello-Fillho et al [3]: 30% PVC, 65% de DBPh e 5% do complexo [Fe(citrato)₂][Aliquat]₃ preparado do mesmo modo como foi descrito no artigo. A membrana polimérica de aliquat foi preparada com 30 mg de PVC, 60µL de DBPh e 6 µL de aliquat. Em ambos os casos, dissolveram-se as misturas em tetrahydrofurano.

Várias membranas de éter coroa foram preparadas a partir do ionóforo éter trans-dinitro-dibenzo-18-6 coroa, PVC, 2-nitrofenilpentílico e tetrafenilborato de tetrabutílamónio. Na tabela estão representadas as quantidades relativas de cada componente para as várias membranas preparadas, duas das quais estão de acordo com Ekmekci et al [4] (membrana 1 e 2). Tal como anteriormente, as membranas preparadas foram dissolvidas em tetrahidrofurano.

Tabela 4: Quantidades de cada componente utilizadas na preparação das membranas de éter coroa.

Designação da membrana de éter coroa	Quantidades relativas de cada componente (%)			
	PVC	NPPE	TBATPB	Éter coroa
Membrana 1	29	67	2	2
Membrana 2	27	67	2	4
Membrana 3	29	67	4	4
Membrana 4	-	-	-	100

5.5.3 Aplicação do revestimento

As membranas preparadas revestiram apenas uma das faces dos cristais, uma vez que a outra permanecia em contacto com o ar. Para proceder ao revestimento do cristal piezoeléctrico utilizou-se um spin-coater – Delta 10 BM- AL 200.1.

O spin-coater consiste numa câmara circular com tampa, na qual é colocado o substrato sobre pequenos orifícios, de modo a que quando o vácuo é accionado, o substrato fique “colado” ao suporte. Possui também um painel para o controle do tempo de rotação e da respectiva velocidade (em rpm). Este método utiliza a rotação de um substrato sólido para espalhar a quantidade de revestimento nele depositada de forma a obter um revestimento uniforme.

A deposição dos filmes sobre os eléctrodos fez-se utilizando uma micropipeta, colocando uma gota sobre o eléctrodo do cristal. O esquema da Figura 10 ilustra o procedimento experimental. Colocava-se o cristal dentro do invólucro do mesmo, no qual tinha sido aberto um orifício. Este era mantido no spin coater através de vácuo (Figura 10 -

a) e b)), após a aplicação da gota do revestimento sobre o cristal, o spin coater era activado e o cristal rodava por um período de 1 minuto (Figura 10 - c). As velocidades utilizadas variavam entre 200 rpm e 950 rpm, dependendo da concentração da solução em questão.

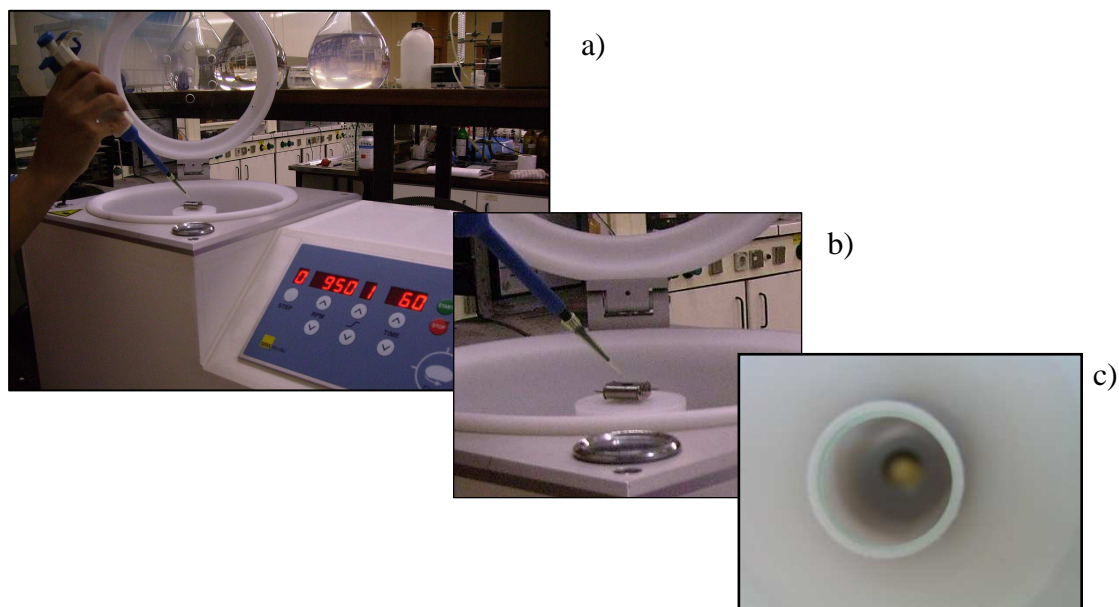


Figura 10: a e b) Aplicação do revestimento; c) aplicação de rotação com o spin-coater.

Após a aplicação dos filmes os cristais eram deixados a secar dentro de um excicador durante 2 dias. Registou-se a frequência de oscilação antes e depois da aplicação do revestimento.

5.6 Procedimento

Após o revestimento do cristal em questão, este foi colocado dentro da célula de PVC, sendo preso entre dois o-rings, que serviam não só como vedantes ao líquido mas também evitam o contacto da superfície do sensor com a superfície rígida da célula. Um caudal (0,7 mL/min) de água Milli-Q, que servia de linha de base, era transportado desde a garrafa até à célula de líquidos.

Após a frequência estabilizar, os valores eram registados e usados como valores de referência. De seguida fazia-se passar pela célula a solução a estudar, sendo registada a diferença de frequência obtida. A análise da segunda solução só deveria ser efectuada quando o valor inicial da frequência fosse recuperado e estivesse estável.

5.7 Referências bibliográficas

1. M. I. d. S. Veríssimo, Aplicações analíticas de sensores de massa baseados em diferentes substratos piezoelétricos, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.
2. A. R. Fakhari, M. Alaghemand, M. Shamsipur, Iron(III)-selective membrane potentiometric sensor based on 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H, 23H-porphyrin, *Anal. Lett.* 34 (2001) 1097-1106.
3. M. F. D. Teixeira, C. Aniceto, O. Fatibello, Ion-selective electrode for the determination of iron(III) in vitamin formulations, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 506-510.
4. G. Ekmekci, D. Uzun, G. Somer, S. Kalayci, A novel iron(III) selective membrane electrode based on benzo-18-crown-6 crown ether and its applications, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 36-40.

Capítulo 6 – Resultados e discussão

6.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos para todos os revestimentos testados. O capítulo está dividido em três partes principais: membranas com o complexo de ferro e aliquat, as membranas com éter coroa e as membranas com a porfirina TPFPP.

6.2 Testes às membranas com o complexo de ferro e aliquat

Neste trabalho foram testadas duas membranas poliméricas com o complexo de ferro e aliquat. Numa membrana polimérica utilizou-se como ionóforo o Aliquat e na outra o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$.

6.2.1 Membrana polimérica do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$

De acordo com Fatibello-Fillho et al [1], não foram observadas variações significativas do potencial quando o pH da solução variava entre 2 e 7. O efeito da concentração de citrato (0,5, 1,0 e 1,5 mol dm⁻³) também foi estudado a pH 6, tendo sido demonstrado que a sensibilidade do eléctrodo diminuía com a diminuição da concentração de citrato. Assim, para testar o sensor revestido com o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$ utilizou-se a maior concentração de citrato (1,5 mol dm⁻³) a pH 6, ajustado com HCl.

6.2.1.1 *Comportamento do sensor quando injectadas soluções de ferro (III) em citrato (1,5 mol dm⁻³)*

Para estudar o comportamento do sensor quando se injectam soluções de ferro (III) em citrato (1,5 mol dm⁻³), utilizou-se um sistema de injeção em fluxo contendo água Milli-Q e injectaram-se soluções padrão do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$ a pH 6. O cristal revestido com a membrana polimérica do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$ testado

apresentava uma variação de frequência de 36,4 kHz. De referir que, a variação de frequência corresponde à diferença entre a frequência inicial do cristal e a frequência do cristal depois de revestido e seco.

Na Figura 11 - a) e b) estão representadas as respostas do sensor para a solução de citrato ($1,5 \text{ mol dm}^{-3}$) e a solução de ferro ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($1,5 \text{ mol dm}^{-3}$), respectivamente.

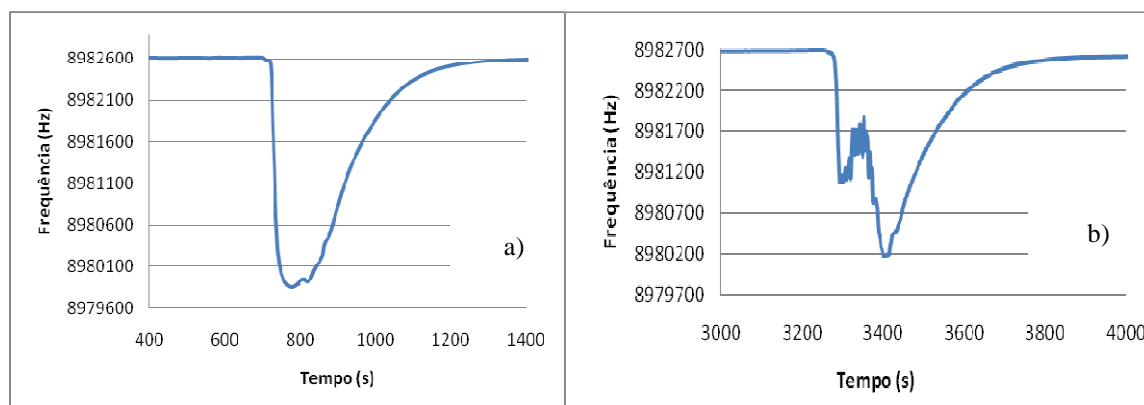


Figura 11: Respostas do sensor revestido com o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$. a) Injecção da solução de citrato ($1,5 \text{ mol dm}^{-3}$) e b) injecção do complexo de ferro ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($1,5 \text{ mol/dm}^3$).

No gráfico anterior está representado o decréscimo de frequência em função do tempo. Para uma melhor compreensão do gráfico deve-se ter em consideração que a frequência tem uma relação inversamente proporcional à massa, segundo a equação de Sauerbrey [2] e, conseqüentemente, para um aumento da massa depositada na superfície do cristal diminui a frequência.

Assim, pela análise da Figura 11 - a) pode observar-se a diminuição da frequência devido ao aumento de massa na superfície do cristal. Após essa diminuição e à medida que a água vai passando sobre o sensor a frequência aumenta, o que se explica pela reversibilidade do sensor, e conseqüente diminuição da massa depositada na superfície do cristal. Neste caso, verifica-se que sensor responde muito à solução de citrato ($1,5 \text{ mol dm}^{-3}$), sendo essa resposta mais de 2000 Hz.

Relativamente à resposta do sensor ao complexo de ferro em citrato ($1,5 \text{ mol dm}^{-3}$), a resposta também é elevada mas o sensor apresenta um comportamento estranho para a solução de ferro (III) em citrato: grandes oscilações durante a resposta.

Inerente a este problema pode estar o facto da concentração de citrato ser muito elevada, assim, o sensor foi testado com uma concentração de citrato mais baixa ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) como é descrito de seguida.

6.2.1.2 Comportamento do sensor quando injectadas soluções de ferro (III) em citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$)

Para estudar o comportamento do sensor quando se injectada soluções de ferro (III) em citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), utilizou-se um fluxo contínuo de água Milli-Q e o pH das soluções injectadas foi ajustado com NaOH a pH 6. As respostas do sensor para a solução de citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) e ferro (5×10^{-4} , 5×10^{-3} e $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) estão representadas na Figura 12.

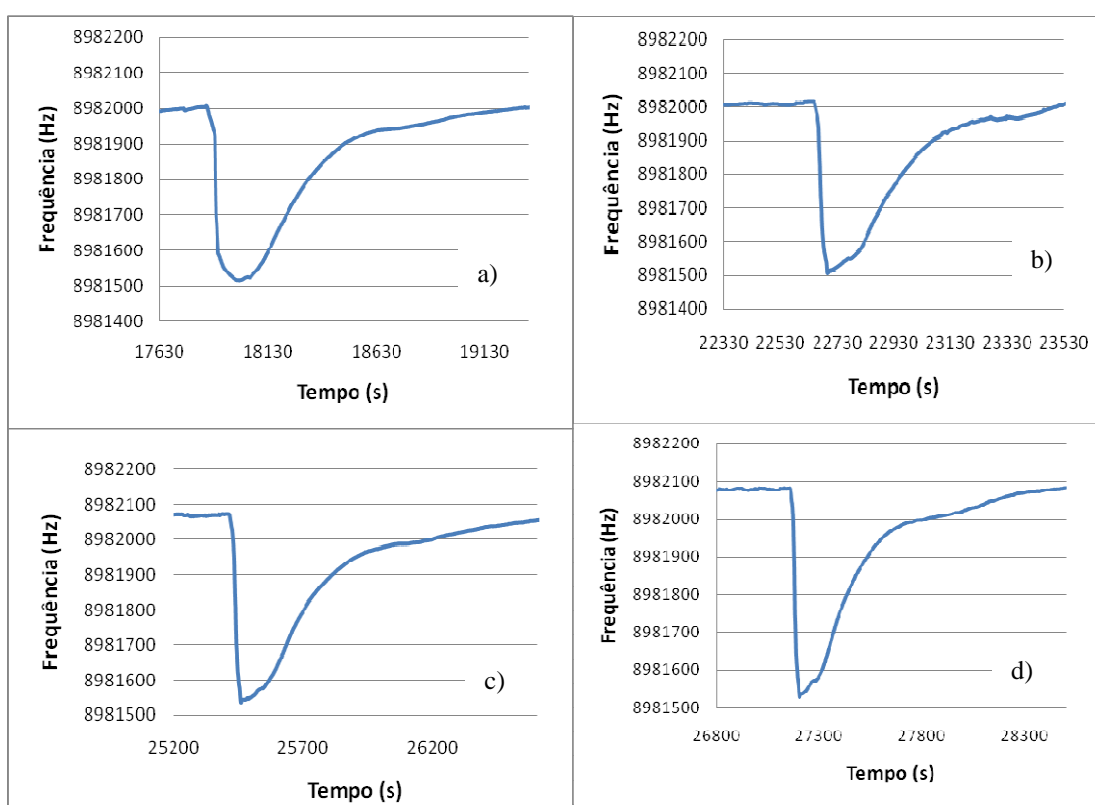


Figura 12: Respostas do sensor revestido com o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$, a) Injecção da solução de citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) e injecção do complexo de ferro (b) $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; c) $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; d) $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$)).

Relativamente à Figura 12 - a), que corresponde à solução de citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), verifica-se que, tal como anteriormente, o sensor é sensível a esta solução. No entanto, a variação de frequência para a solução de citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) é menor, sendo apenas de 496 Hz.

Nos restantes gráficos b), c) e d) estão representadas as respostas para ferro (10^{-5} , 10^{-4} e $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), respectivamente. Se as respostas forem comparadas com a resposta obtida com a solução de ferro em citrato $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ (Figura 11- b)), verifica-se que quando a concentração de citrato é mais baixa não ocorrem oscilações durante a resposta.

As variações de frequência obtidas para as concentrações de ferro (III) 5×10^{-4} , 5×10^{-3} e $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ foram 505 Hz, 538 Hz e 554 Hz, respectivamente. Se compararmos os valores de frequência obtidos com os padrões do complexo de ferro $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$ e com a solução de citrato, verifica-se que as respostas dos padrões de ferro não são muito superiores à resposta da solução citrato, sendo a diferença entre o decréscimo de frequência para a solução de ferro (III) de maior concentração e o decréscimo de frequência para a solução de citrato apenas 58 Hz, muito menor do que a resposta do sensor para a solução de citrato (496Hz).

6.2.1.3 Teste do sensor com um fluxo contínuo de solução de citrato

Anteriormente verificou-se que o sensor respondia à solução de citrato e como a solução a detectar pelo sensor é um complexo de ferro com citrato, experimentou-se utilizar um fluxo contínuo de citrato a pH 6, para tentar eliminar a influência do citrato. Deste modo, sempre que se injectam as soluções padrão de ferro em citrato, com a mesma concentração da solução de citrato do fluxo que circulava em contínuo pelo sistema, a influência do citrato é suprimida e o sensor apenas detecta a quantidade de ferro.

Como a concentração de citrato $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ apresentava uma grande resposta, o sensor foi testado com uma concentração menor ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$). Neste caso, deve-se ter em consideração que o complexo de ferro (III) com citrato é formado por 2 moles de citrato e 1 mole de ferro. Assim, a solução de ferro em citrato ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$) a injectar não poderá ter uma concentração de ferro superior a $0,12 \text{ mol dm}^{-3}$. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 13.

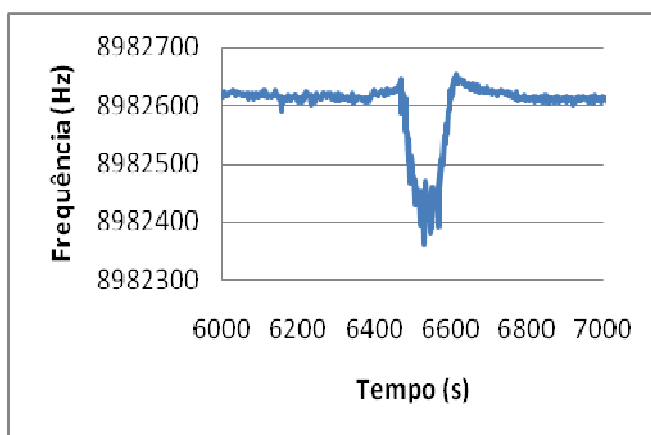


Figura 13: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$).

Com a concentração de citrato de $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ a linha de base variava 14Hz. Ao injectar a solução de ferro ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$), a resposta foi nítida, apesar do ruído ser muito elevado.

De modo a diminuir o ruído, decidiu-se diluir a solução de citrato para metade. Assim, fez-se passar uma solução de citrato de concentração $0,125 \text{ mol dm}^{-3}$ e injectou-se uma solução de Fe^{3+} ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato $0,125 \text{ mol dm}^{-3}$. Os resultados estão apresentados na Figura 14.

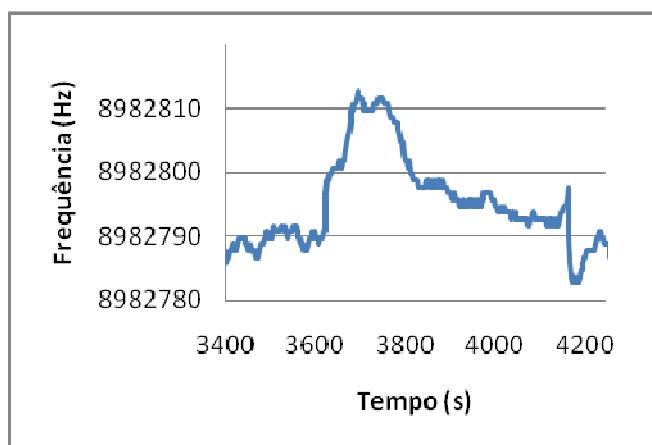


Figura 14: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,125 \text{ mol dm}^{-3}$).

A linha de base variava cerca de 5Hz, ao injectar a solução de ferro em citrato a frequência subiu 10Hz devido ao pico de pressão. Após esse aumento, a frequência não voltou à linha de base e continuou a subir e só depois de algum tempo começou a descer. Também se pode observar um segundo pico de pressão a cerca de 4190 s, ao mudar a válvula, já no final da experiência.

O mesmo comportamento foi observado quando se testou um fluxo contínuo com uma concentração de citrato intermédia ($0,175 \text{ mol dm}^{-3}$). De igual modo, o sensor parece não responder ao complexo de ferro (III) com citrato, não havendo diminuição da frequência, como se tinha verificado no primeiro caso (concentração de citrato $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ - Figura 13).

Ao utilizar uma solução de citrato $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ pode-se concluir que o sensor detectava o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$, mas o ruído era elevado. Para tentar diminuir este ruído, revestiu-se um cristal com menor quantidade da membrana em questão, obtendo-se um revestimento com $\Delta f = 20,3 \text{ kHz}$. O comportamento do sensor à injeção da solução de ferro (III) ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$) está representado na Figura 15.

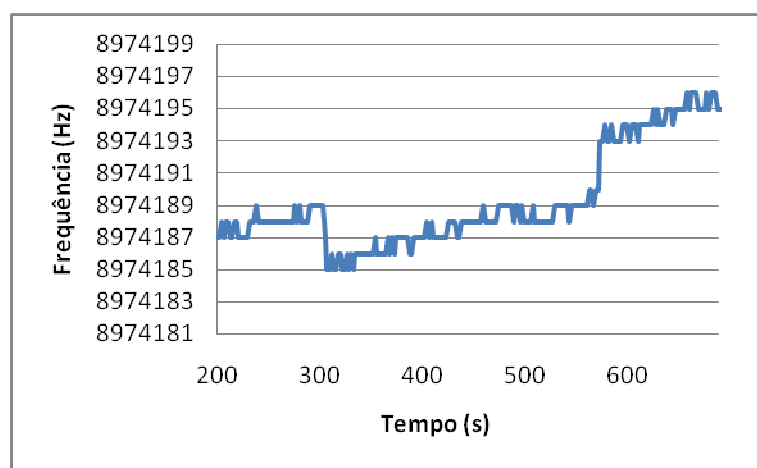


Figura 15: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$), para um revestimento menor ($\Delta f_{\text{revestimento}} = 20,3 \text{ kHz}$).

A linha de base variava no máximo 2Hz e verificam-se picos de 4Hz a 300s e 580s devido aos picos de pressão. Ao injectar a solução de ferro em citrato a frequência sobe e verifica-se que o sensor não responde ao complexo injectado.

Neste caso, como o revestimento é menor, a quantidade que se injectou pode não ser suficiente para ser detectada, assim aumentou-se a concentração de ferro. O complexo de ferro (III) com citrato é formado por 2 moles de citrato e 1 mole de ferro, consequentemente também se aumentou a concentração da solução de citrato do fluxo.

Ao passar um fluxo contínuo com a solução de citrato $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ e após a linha de base estar estável, injectaram-se duas concentrações de ferro (III) em citrato ($0,5 \text{ mol}$

dm^{-3}): $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ e $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$. Em ambos os casos não foram observadas respostas significativas, tendo o comportamento sido semelhante ao da Figura 15.

Uma vez mais, aumentou-se a concentração da solução de citrato do fluxo contínuo, de modo a poder aumentar a concentração de ferro (III). Assim, injectou-se o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$, formado com ferro ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) e citrato ($1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). A resposta do sensor está representada na Figura 16.

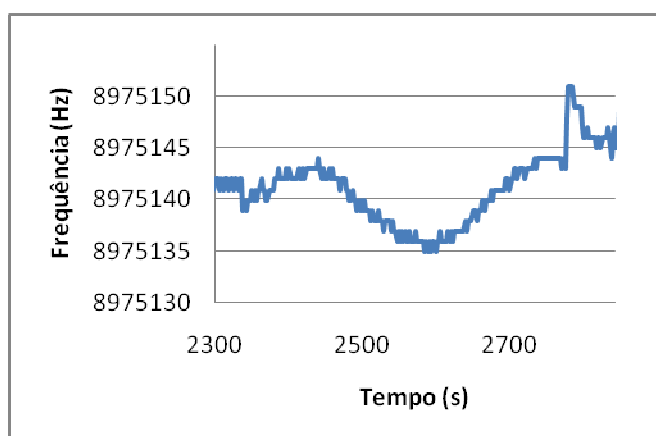


Figura 16: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($1,0 \text{ mol dm}^{-3}$), para um revestimento menor ($\Delta f_{\text{revestimento}} = 20,3 \text{ kHz}$).

A linha de base variava no máximo 1Hz e são visíveis os picos de pressão a 2350s e 2880s. Ao injectar a solução de ferro ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) a frequência voltou à linha de base após o primeiro pico de pressão, verificando-se a diminuição da frequência e recuperação do sensor entre 2450 e 3750s. Pode-se concluir que o sensor responde ao complexo de ferro, não havendo neste caso grandes oscilações da frequência, mas a resposta obtida foi apenas de 7Hz.

Como se pretendia aumentar esta variação de frequência e o aumento da solução de citrato não pareceu ser a melhor opção, uma vez que a concentração de citrato já era elevada, optou-se por revestir cristais com uma quantidade de revestimento superior, que produziu uma maior variação de frequência ($\Delta f = 22,5 \text{ kHz}$ e $29,1 \text{ kHz}$).

Estes novos revestimentos apresentavam diversos problemas, nomeadamente grande ruído na linha de base. Por exemplo, ao fazer passar a solução de citrato $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ sobre o revestimento com $\Delta f = 22,5 \text{ kHz}$ a linha de base apresentava variações de 1000Hz e quando se adicionou citrato $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ a linha de base chegou a apresentar

variações de 3000Hz. Relativamente ao revestimento com $\Delta f = 29,1$ kHz, ao utilizar citrato $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ o sensor não respondeu ao complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$ (concentração de ferro mais elevada) e deixou de vibrar quando se utilizou uma concentração de citrato maior ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$).

Com estas experiências verificou-se que sempre que se utilizava um fluxo com solução de citrato muito concentrada era significativo o ruído obtido tanto na linha de base como nas respostas do sensor. Assim, o melhor será utilizar uma solução de citrato com concentração muito baixa, o que tem o inconveniente de obrigar a diminuir a concentração de ferro (III). A concentração de ferro (III) no complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$ anteriormente utilizada era de $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$. Este valor é muito elevado, face ao que se pretende detectar, assim, diluíram-se as soluções de modo a verificar se o sensor revestido responde a Fe^{3+} ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$). Ao fazer passar a solução de citrato ($0,002 \text{ mol dm}^{-3}$) a linha de base não apresentava ruído. Na Figura 18 está representado o comportamento do sensor ao injectar o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$, com uma concentração de Fe^{3+} ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$).

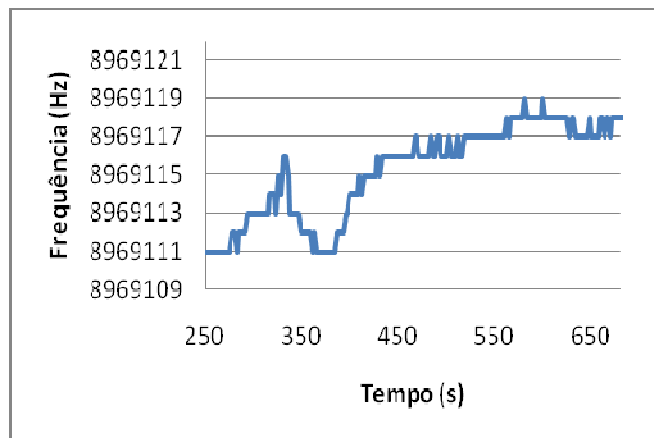


Figura 17: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,002 \text{ mol dm}^{-3}$).

Quando a solução foi injectada verifica-se um pico de pressão, seguido por uma rápida descida da frequência que não se deve à solução injectada uma vez que a solução não chegou a passar sobre o cristal. Apesar do pico de pressão, é possível verificar que o sensor não respondeu à solução de ferro em citrato.

6.2.2 Membrana polimérica de aliquat

Com o revestimento com a membrana do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$ obtiveram-se resultados que estão longe do pretendido. Neste sentido, resolveu-se testar um revestimento apenas com o ionóforo aliquat e verificar se se obtêm melhores respostas.

Tal como a membrana polimérica do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$, a membrana polimérica de aliquat também responde à solução de citrato. Assim, resolveu-se testar esta membrana fazendo passar um fluxo da solução de citrato, de modo a evitar a influência desta solução na resposta ao ferro.

6.2.2.1 Teste do sensor com fluxo de solução de citrato e injeção do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$

Para a testar o sensor revestido com a membrana polimérica de aliquat foi utilizado um cristal com uma variação de frequência devido ao revestimento de 31,2kHz. Ao fazer passar a solução de citrato ($0,002 \text{ mol dm}^{-3}$) a linha de base não apresentava ruído. Na Figura 18 está representado o comportamento do sensor ao injectar o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$, com uma concentração de Fe^{3+} ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$).

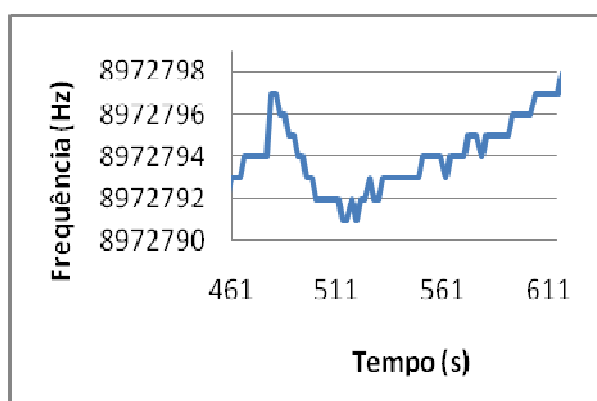


Figura 18: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,002 \text{ mol dm}^{-3}$), para um revestimento com a membrana polimérica de aliquat.

Tal como anteriormente, quando a solução foi injectada verifica-se um pico de pressão (frequência subiu 3Hz), seguido por uma rápida descida da frequência que não se deve à solução injectada uma vez que a solução não teve tempo de chegar à célula. Apesar

de ser difícil obter com rigor a variação de frequência obtida, a variação de frequência não será superior a 3Hz. Para aumentar essa variação foram injectadas outras concentrações de ferro (III) e o comportamento para estas foi semelhante ao ilustrado na Figura 19.

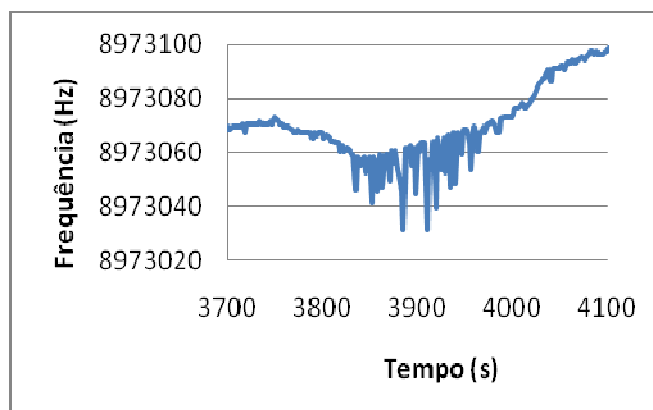


Figura 19: Resposta do sensor ao injectar ferro (III) ($0,0035 \text{ mol dm}^{-3}$) em citrato ($0,007 \text{ mol dm}^{-3}$), para um revestimento com a membrana de aliquat.

Verifica-se que a frequência oscila muito durante a resposta. Estas oscilações durante a resposta podem estar relacionadas com a utilização de concentrações de ferro e de citrato mais elevadas. Isto é, ao aumentar a concentração de ferro (III) também se aumentou a concentração de citrato, sendo estas concentrações diferentes da solução que passa em contínuo sobre o cristal.

Este poderá ser um factor determinante, mas considerando experiências anteriores com a membrana polimérica do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$, nas quais ao aumentar a concentração citrato são encontrados problemas de ruído obtido tanto nas linhas de base como nas respostas, o sensor terá as mesmas oscilações quando se utiliza a mesma concentração de citrato no fluxo e na solução a analisar. Se neste caso já se obteve ruído durante a resposta possivelmente quando se aumentar a concentração do fluxo também é esperado ruído na linha de base, o que faz com que este sensor não seja apropriado para a detecção de ferro (III).

6.2.2.2 Testar o sensor com fluxo de uma solução de citrato e injeção de FeCl_3

Pretendia-se com esta experiência formar o complexo dentro da montagem experimental utilizada, ao fazer convergir os caudais de Fe^{3+} (FeCl_3) e citrato ($0,002 \text{ mol}$

dm⁻³), sendo a mistura dos mesmos feita nos tubos de teflon. Um problema inerente a esta experiência está no pH. O complexo forma-se a valores de pH entre 6 e 7, a solução de citrato utilizada como fluxo encontra-se a pH 6 mas a solução de ferro (III) está a valores de pH muito baixos. Ao ajustar o pH da solução de ferro (III) parte do ferro precipita e portanto não é possível realizar esta experiência.

6.2.3 Avaliação dos sensores

O sensor revestido com a membrana polimérica do complexo [Fe(citrato)₂][Aliquat]₃ foi descrito por Fatibello-Fillho et al [1], como um bom sensor para detectar ferro(III) utilizado um complexo de ferro em citrato ([Fe(citrato)₂]³⁻) como analito. Aplicando a membrana referida anteriormente à microbalança de cristais de quartzo, verificou-se que se obtiveram grandes respostas (mais de 2000 Hz) quando se injectava a solução de citrato 1,5 mol dm⁻³, sendo as respostas menores para a concentração de citrato 0,5 mol dm⁻³ (496Hz).

Como as respostas obtidas com a solução de citrato 0,5 mol dm⁻³ foram quase 10 vezes superior às obtidas com a solução do complexo [Fe(citrato)₂]³⁻ de maior concentração (10⁻² mol dm⁻³), tentou-se separar a resposta produzida pela solução de citrato da resposta produzida pelo ferro. Para isso, uma solução de citrato passou a ser a solução de arraste e esta passava pelo cristal em contínuo.

Utilizando uma solução de citrato 0,25 mol dm⁻³ como solução de arraste, verificou-se que o sensor respondia à solução do complexo de ferro (concentração de ferro 0,1 mol dm⁻³) mas a linha de base apresentava muito ruído. Neste sentido, o sistema foi optimizado de modo a obter uma linha de base sem ruído e a detectar ferro (III) na forma do complexo [Fe(citrato)₂]³⁻. Para isso, diminuiu-se a concentração de citrato e a respectiva concentração do complexo de ferro, e foram testados sensores com menores quantidades de membrana. Os resultados mostraram que a linha de base não apresenta ruído, mas os sensores também não detectavam o complexo de ferro. O sensor revestido com a membrana polimérica de Aliquat também foi testado com com fluxo de solução de citrato (0,002 mol dm⁻³), injectando o complexo [Fe(citrato)₂]³⁻. A linha de base não apresentava ruído, mas tal como anteriormente o sensor não detectava o complexo. Ao aumentar a

concentração do complexo de ferro com citrato foram obtidas respostas com grandes oscilações demonstrando que não é um sensor apropriado para detectar ferro.

Em suma, pode dizer-se que o grande problema associado à aplicação da membrana descrita por Fatibello-Filho et al [1] em sensores baseados na QCM, advém do facto destes responderem muito à solução de citrato. Neste caso, pode-se concluir que a utilização do fluxo contínuo contendo a solução interferente para minimizar a influência da solução de citrato, não permite desenvolver sensores para detectar de ferro (III) uma vez que estão associados problemas com ruído e com a detecção do complexo de ferro.

Se considerarmos os resultados obtidos por Fatibello-Filho et al [1] e compararmos com os resultados obtidos neste trabalho, como de acordo com o trabalho desenvolvido por Fatibello-Filho, não foi estudado o efeito da solução de citrato nos sensores, nada se pode concluir sobre o desempenho dos seus sensores desenvolvidos, uma vez que associadas às respostas de ferro podem estar respostas à solução de citrato.

6.3 Testes às membranas de éter coroa

Foram testadas quatro membranas constituídas por diferentes quantidades de ionóforo (éter trans-dinitro-dibenzo-18-6 coroa), PVC e/ou sal lipofílico (TBATBP). A membrana descrita por Ekmekci et al [3] era selectiva ao ferro (III) na forma de FeCl_4^- . Neste sentido, as soluções de ferro (III) injectadas para testar as membranas foram preparadas com FeCl_3 em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de HCl , para prevenir a hidrólise. Segundo o artigo, foram utilizadas soluções com NaNO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) para manter a força iónica do meio constante. Como no caso da microbalança são detectadas variações de massa, e os coeficientes de actividade e da carga do ião não influenciam a resposta, não se adicionou a solução de NaNO_3 . Os resultados obtidos para as membranas e comparações entre elas são mostrados de seguida.

6.3.1 Membrana com 2% de ionóforo (membrana 1)

A membrana 1, constituída por 2% de ionóforo, 29% de PVC, 67% de plastificante (NPPE) e 2% de sal lipofílico, foi descrita pelo artigo como a melhor membrana, a que apresentava melhor declive Nernstiano.

6.3.1.1 Influência do pH e respostas do sensor

A Figura 20 mostra as respostas obtidas quando se injectaram soluções de FeCl_3 em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de HCl , a pH 1, utilizando um sistema de injeção em fluxo com uma solução de água Milli-Q. O valor de pH escolhido foi baseado no artigo mencionado anteriormente. Os autores testaram a membrana a vários valores de pH (pH 1, 2, 3 e 4) tendo demonstrado que o eléctrodo responde melhor a valores de pH baixos (a melhor resposta foi obtida com pH = 1) e diminui com o aumento do mesmo, devido à diminuição da actividade do ferro. A variação de frequência do cristal produzida pela membrana 1 foi de 14,6 kHz.

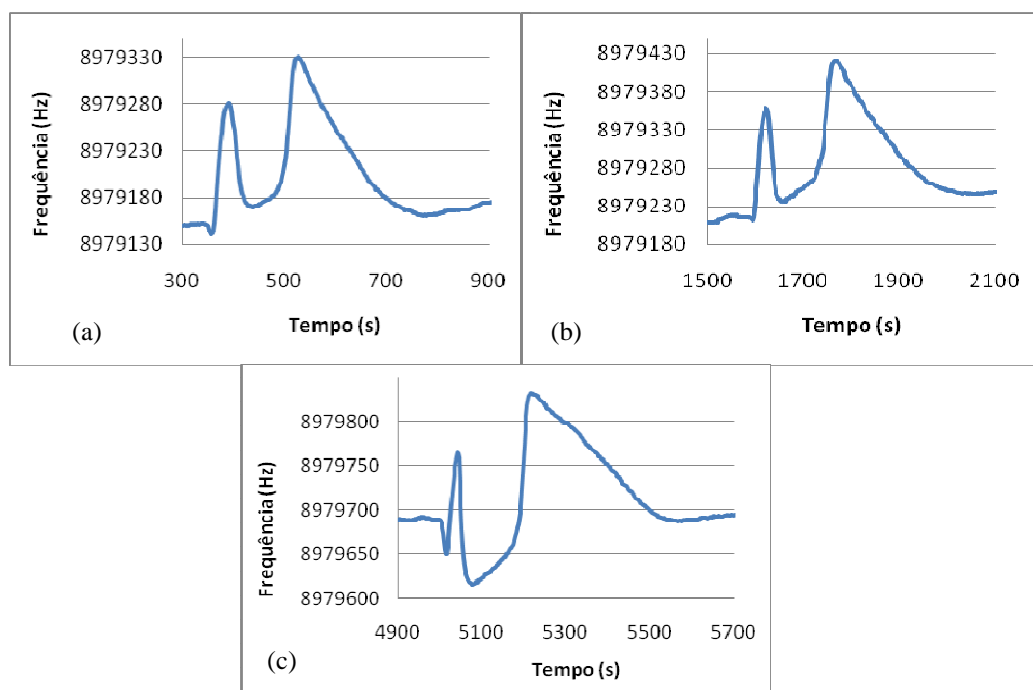


Figura 20: Comportamento do sensor revestido com a membrana 1 de éter coroa, quando se injecta FeCl_4^- a pH 1: (a) $[\text{FeCl}_4^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; (b) $[\text{FeCl}_4^-] = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; (c) $[\text{FeCl}_4^-] = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Como se pode observar pela figura anterior o sensor apresenta respostas invulgares. A típica resposta do sensor consiste na diminuição da frequência e na recuperação do sensor voltando à linha de base. Neste caso o sensor apresenta um comportamento distinto para as soluções injectadas. É possível observar a rápida descida da frequência seguida por um grande aumento, seguido de uma posterior diminuição e por novo aumento, após o qual decresce até estabilizar. O comportamento do sensor é semelhante para todas as soluções

padrão de FeCl_4^- , apenas com diferenças na magnitude das subidas e descidas, o que poderá estar relacionado com as diferentes concentrações de ferro.

Para explicar tais respostas foram ponderadas algumas hipóteses, nomeadamente a influência do pH. Neste sentido, foram injectadas soluções padrão de FeCl_4^- , de concentração $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, a outros valores de pH (pH 2, pH 3 e pH 4), os quais foram ajustados com NaOH. Os resultados obtidos estão representados na Figura 21.

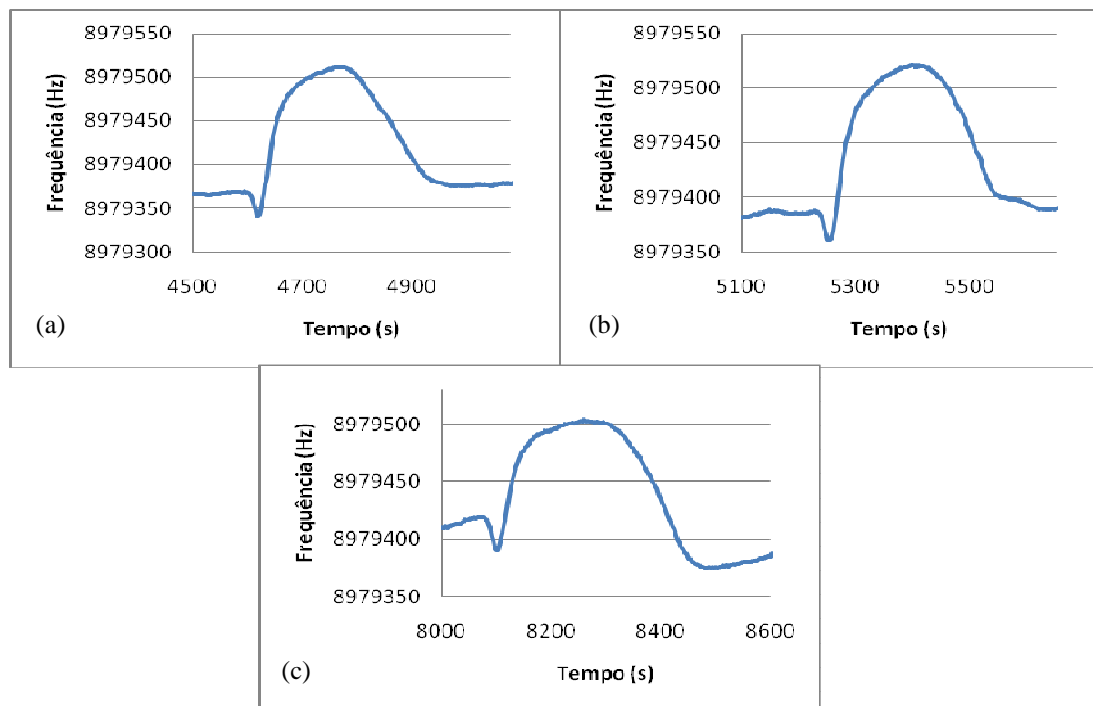


Figura 21: Comportamento do sensor revestido com a membrana 1 de éter coroa, quando se injecta FeCl_4^- ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) a diferentes valores de pH: (a) pH 2; (b) pH 3; (c) pH 4.

A partir dos gráficos anteriores é possível verificar que o comportamento do sensor é semelhante para os valores de pH entre 2 e 4. Observa-se a rápida descida da frequência seguida por um grande aumento, a frequência volta a diminuir e por fim estabiliza. O mesmo comportamento também foi observado quando se injectaram diferentes concentrações das soluções padrão de FeCl_4^- , entre 10^{-4} e $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, a pH 2. A injeção de HCl a pH 1 e 2 também foi testada, sendo o comportamento obtido semelhante aos gráficos da Figura 20 e Figura 21, respectivamente.

É evidente que o sensor se comporta de maneira diferente a pH 1 e aos outros valores de pH (pH 2, 3 e 4), tal como já tinha sido descrito no artigo em que este trabalho se baseou. A resposta a baixos valores de pH deve-se à protonação dos grupos ácidos e à

formação locais positivos do éter coroa na membrana, o que vai permitir que a membrana seja sensível ao ferro aniônico na forma de FeCl_4^- .

Deste modo, existem dois factores que podem explicar o estranho comportamento obtido pelo sensor quando se injecta FeCl_4^- , que estão relacionados com a brusca mudança de pH quando se injecta a solução de ferro e com a protonação do éter coroa a baixos valores de pH que permite a complexação com FeCl_4^- .

Para suprimir o efeito do pH na resposta do sensor fez-se passar em contínuo uma solução de HCl a pH 1. Deste modo a membrana polimérica do éter coroa mantinha-se sempre ao mesmo pH e, como o valor de pH é baixo, o éter coroa encontrava-se protonado. Na Figura 22 está representada resposta do sensor ao injectar FeCl_4^- de concentração $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

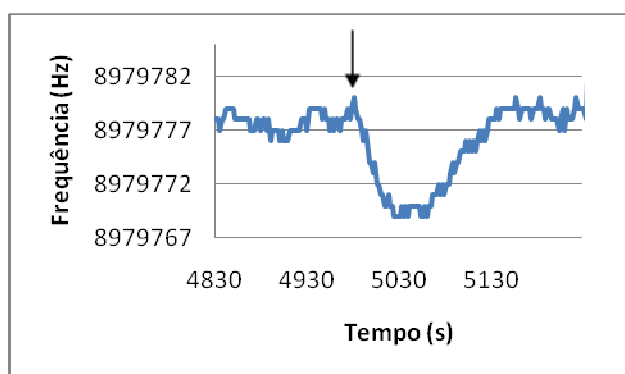


Figura 22: Comportamento do sensor revestido com a membrana 1 de éter coroa, quando se injecta FeCl_4^- ($10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) a pH 1, utilizado um sistema de injeção em fluxo com uma solução de HCl ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$).

Observando o gráfico da Figura 22 verifica-se que o sensor apresenta uma resposta típica: diminuição da frequência e recuperação do sensor voltando à linha de base. Outras soluções de FeCl_4^- foram injectadas, tendo sido observado um comportamento semelhante ao do gráfico anterior.

Uma vez eliminado o problema do pH, torna-se importante conhecer o comportamento do sensor em solução. Assim, foram testados padrões de ferro (III) em HCl ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) com concentrações entre $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ e $0,06 \text{ mol dm}^{-3}$. As respostas obtidas estão reunidas no gráfico da Figura 23.

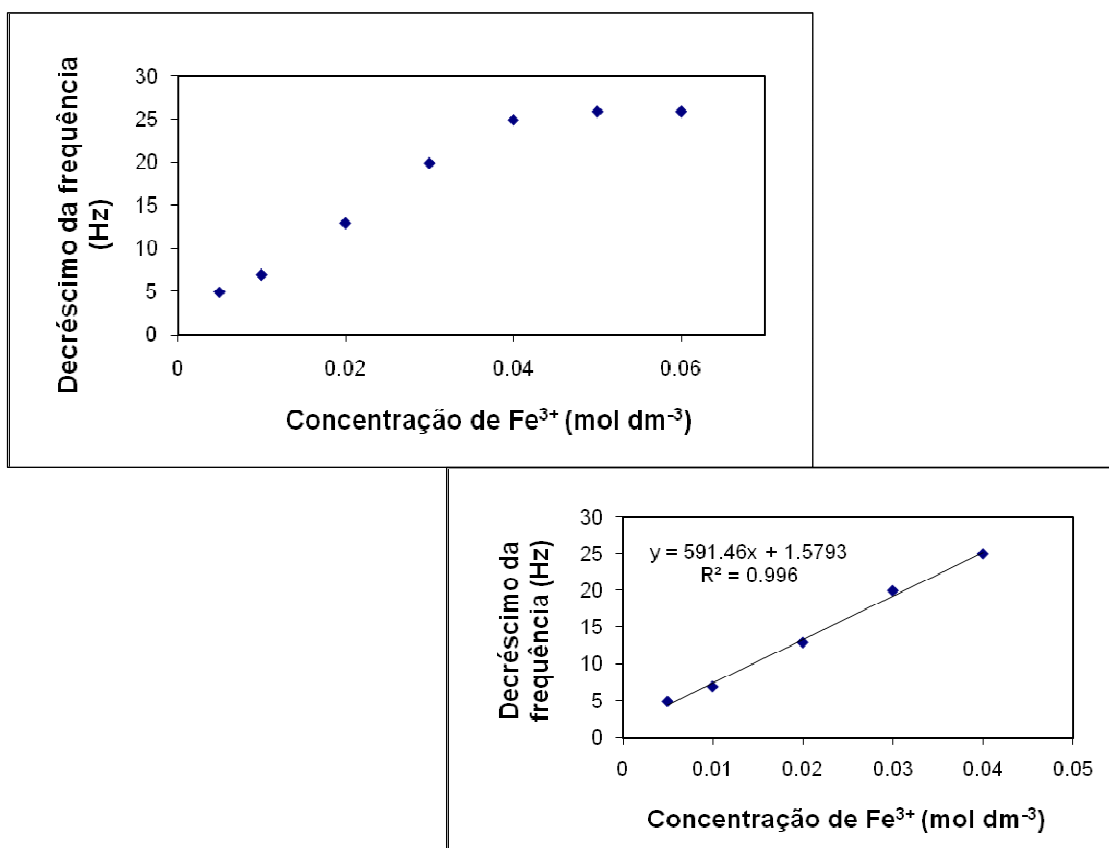


Figura 23: Comportamento do sensor de ferro (III) em solução e respectiva recta de calibração.

Como se pode observar pela figura anterior o sensor criado apresenta uma gama de linearidade para concentrações relativamente elevadas (entre 0,005 mol dm⁻³ e 0,04 mol dm⁻³). Também é possível verificar que as respostas do sensor não são muito elevadas, sendo apenas 26Hz para a concentração mais elevada.

Como se pretendia obter maiores respostas e maior sensibilidade, sendo a sensibilidade conseguida apenas de 591 Hz dm³ mol⁻¹, foi aumentada a quantidade de revestimento.

6.3.1.2 Optimização do sensor

A sensibilidade do sensor pode variar devido a muitos factores. O caudal de arraste é um aspecto importante. Ele não pode ser nem muito baixo nem muito elevado. Na

primeira situação a resposta pode ser tão lenta que vai demorar bastante tempo para ler um dado valor, sendo também maior a dispersão da amostra (o que não é conveniente). Por outro lado, quando o caudal é muito elevado, corre-se o risco de se confundir a resposta com o pico de pressão que se observa aquando da injeção da solução no sistema e da solução estar muito pouco tempo em contacto com a membrana. Experimentalmente também foi observado que para revestimentos maiores se assistia a uma maior instabilidade da linha de base. Neste sentido, em todas as experiências apresentadas com a membrana do éter coroa foi utilizado o mesmo caudal (0,5 mL/min).

Na Figura 24 estão representadas as respostas do sensor obtidas com diferentes quantidades de revestimento com a membrana 1 de éter coroa (14,7 kHz, 17,9 kHz e 28,7 kHz).

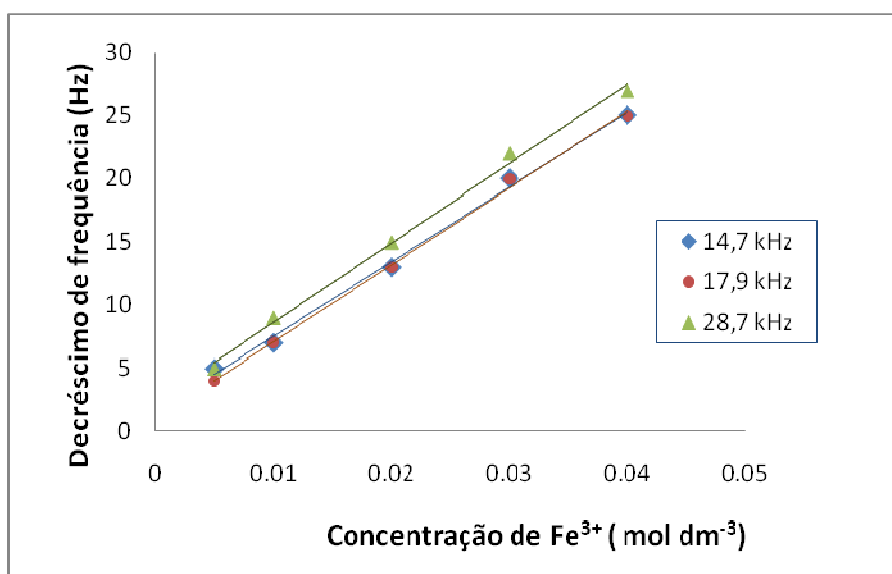


Figura 24: Comparação das respostas do sensor obtidas com diferentes quantidades de membrana 1.

Pode verificar-se que para o maior revestimento (28,7 kHz) as respostas aumentaram, enquanto que para os revestimentos de variação de frequência de 14,7 kHz e 17,9 kHz as respostas são muito semelhantes. Na Tabela 5 são mostrados os parâmetros das equações das rectas de calibração obtidas com estes revestimentos.

Tabela 5: Parâmetros das equações obtidas correspondentes às respostas do sensor para as várias quantidades da membrana 1.

$\Delta f_{\text{revestimento}}$ (kHz)	Declive \pm intervalo de confiança (95%)	Ordenada na origem	R^2
14,7	591 \pm 68	1,5793	0,9960
17,9	611 \pm 54	0,9695	0,9977
28,7	630 \pm 71	2,3598	0,9962

Quanto à sensibilidade do sensor, verifica-se que não se consegue um aumento significativo com o aumento da quantidade de revestimento. A variabilidade dos declives não parece ser significativa uma vez que os declives obtidos estão dentro dos intervalos de confiança, mas uma comparação das rectas de calibração para o ião Fe^{3+} talvez permita concluir mais sobre os resultados obtidos.

Na Tabela 6 encontra-se as respostas obtidas com as menores quantidades de revestimento da membrana 1 de éter coroa (14,7 kHz e 17,9 kHz).

Tabela 6: Comparação das respostas obtidas com as duas rectas de menores quantidades de revestimento.

Revestimento (kHz)		
14,7	17,9	
Δf (Hz)	Δf (Hz)	Diferenças
5	4	1
7	7	0
13	13	0
20	20	0
25	25	0

Pela análise da Tabela 6 e da Figura 24, facilmente se percebe que as rectas obtidas não diferem muito, sendo quase sobreponíveis. No entanto, comparando a recta obtida com maior revestimento com as outras rectas parece haver discrepância entre elas. Na tabela 7 encontra-se os resultados obtidos com o teste t emparelhado quando comparada a recta obtida com maior quantidade de revestimento (28,7 kHz) com as rectas obtidas com menores quantidades (14,7 kHz e 17,9 kHz).

Tabela 7: Teste t emparelhado para comparação das duas rectas obtidas com a maior quantidade e com menores quantidades com a membrana de éter coroa (2%).

Revestimento (kHz)		
28,7	14,7	
Δf (Hz)	Δf (Hz)	Diferenças
5	5	0
9	7	2
15	13	2
22	20	2
27	25	2
Média		1,60
Desvio padrão		0,894
t calculado		4,00
t tabelado n-1 P=0,05		2,78

Revestimento (kHz)		
28,7	17,9	
Δf (Hz)	Δf (Hz)	Diferenças
5	4	1
9	7	2
15	13	2
22	20	2
27	25	2
Média		1,80
Desvio padrão		0,447
t calculado		9,00
t tabelado n-1 P=0,05		2,78

Pela análise da tabela 7, quando se compara a maior quantidade de revestimento (28,7 kHz) com quantidades inferiores de revestimento (14,7kHz 17,9kHz), o teste t emparelhado mostra que o valor calculado é superior ao valor tabelado, permitindo concluir que as respostas obtidas são significativamente diferentes.

Desta forma se evidencia mais uma vez a importância da quantidade de revestimento num sensor baseado na microbalança de cristais de quartzo, tendo-se obtido resultados ligeiramente superiores com maiores quantidades de revestimento. No entanto, se a Figura 24 e as tabelas anteriores forem analisadas atentamente verifica-se que as respostas e a sensibilidade do sensor revestido com a maior quantidade da membrana 1 de éter coroa são relativamente pequenas, sendo por exemplo as respostas obtidas para a maior concentração de ferro ($0,04 \text{ mol dm}^{-3}$) apenas de 27Hz. Neste sentido, foram testadas membranas com o éter coroa com outras composições para tentar aumentar as respostas e a sensibilidade do sensor.

6.3.2 Comparação das membranas de éter coroa

Para tentar aumentar as respostas do sensor, tal como a sensibilidade, foram testadas membranas com maior quantidade de ionóforo, sendo descritas nesta parte do trabalho as membranas com 4% e 100% de ionóforo.

6.3.2.1 Membrana com 4% de ionóforo (membrana 2 e 3)

A membrana 2 era constituída por 4% de ionóforo, 27% de PVC, 67% de plastificante (NPPE) e 2% de sal lipofílico. De acordo com Ekmekci et al [3], esta membrana apresentava pior declive Nernstiano do que a membrana descrita anteriormente (membrana 1). De facto, o aumento da quantidade de ionóforo pode não significar necessariamente o aumento das respostas do sensor. Mas considerando as baixas respostas obtidas com a membrana 1, resolveu-se testar esta membrana e verificar se os resultados obtidos eram semelhantes ao artigo.

Na Figura 25 estão representadas as respostas do sensor obtidas com diferentes quantidades de revestimento com a membrana 2 (13,6 kHz e 14,6 kHz) e na Tabela 8 são mostrados os parâmetros das equações obtidas para estes revestimentos. Outros sensores com maiores quantidades de revestimento com a membrana 2 foram testados, como 15,7 kHz, 18,1kHz e 23,0 kHz, mas estes deixaram de vibrar quando se encontravam em contacto com a solução de HCl que se fazia passar em contínuo pelo sistema de injeção em fluxo.

Figura 25: Comparação das respostas obtidas com sensores com distintas quantidades da membrana 2.

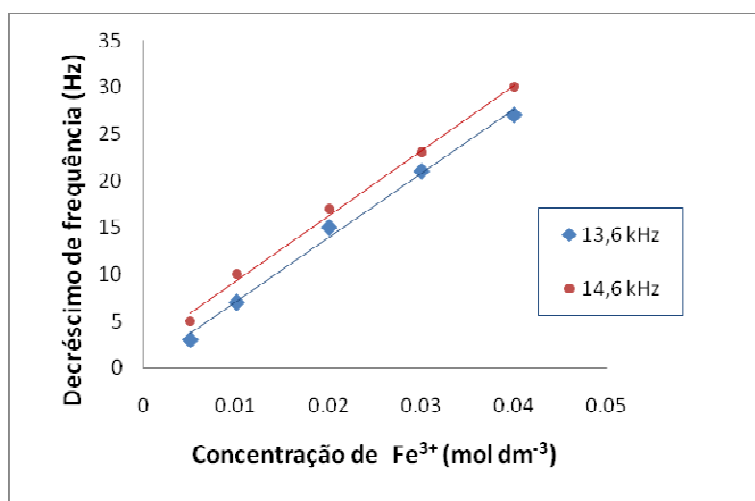


Tabela 8: Parâmetros das equações obtidas correspondentes às respostas do sensor para as várias quantidades da membrana 2.

$\Delta f_{\text{revestimento}}$ (kHz)	Declive \pm intervalo confiança (95%)	Ordenada na origem	R^2
13,6	685 ± 91	0,2073	0,9948
14,6	695 ± 86	2,4024	0,9955

A diferença entre os revestimentos da membrana 2 apresentados anteriormente não parece ser muito grande, para verificar se as duas rectas são diferentes foram comparadas através de um teste t emparelhado. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Teste t emparelhado para comparação das duas rectas da Figura 25.

Revestimento (kHz)		
14,6	13,6	
Δf (Hz)	Δf (Hz)	Diferenças
5	3	2
10	7	3
17	15	2
23	21	2
30	27	3
Média		2,4
Desvio padrão		0,547
t calculado		9,79
t tabelado n-1 P=0,05		2,78

Examinando a tabela anterior verifica-se que o parâmetro calculado é superior ao tabelado quando se escolhe $P=0,05$ e deste modo pode-se concluir que as respostas são significativamente diferentes. Isto implica que a quantidade de revestimento altera significativamente os resultados obtidos.

Em conclusão, pode dizer-se que as respostas do sensor revestido por a membrana 2 aumentam com o aumento da quantidade de revestimento, embora a sensibilidade não tenha um aumento significativo. Na Tabela 10 encontra-se o teste t emparelhado para comparar as respostas obtidas com os sensores preparados com membranas de diferentes

composições, tendo-se seleccionado para esta comparação as membranas com maiores revestimentos.

Tabela 10: Teste t emparelhado para comparação das duas rectas obtidas com a maior quantidade da membrana 2 e da membrana 1.

Revestimento		
Membrana 2 14,6 kHz	Membrana 1 28,7 kHz	
Δf (Hz)	Δf (Hz)	Diferenças
5	5	0
10	9	1
17	15	2
23	22	1
30	27	3
Média		1,40
Desvio padrão		1,14
$t_{\text{calculado}}$		2,75
$t_{\text{tabelado n-1 P=0,05}}$		2,78

Verifica-se que o valor de t calculado é inferior ao t tabelado, desta forma pode-se concluir que as respostas obtidas não são significativamente diferentes. Independentemente do revestimento do sensor, a sensibilidade é ainda demasiado baixa para aquilo que se pretende e portanto foram testadas outras membranas.

Outros constituintes das membranas são importantes, como o sal lipofílico. Por isso, foi testada uma membrana com maior quantidade de sal lipofílico, a qual era constituída por 4% de ionóforo, 29% de PVC, 67% de plastificante (NPPE) e 4% de sal lipofílico (membrana 3).

Com a membrana 3, vários problemas inerentes ao revestimento foram encontrados. Para todos os cristais revestidos ($\Delta f_{\text{revestimento}}=11,2$ kHz, 13,5 kHz, 14,6 kHz, 16,5 kHz e 18,2 kHz) a linha de base subia constantemente, de tal forma que não foi possível testar esta membrana. Em certos casos, a frequência continuou a subir mesmo após longos tempos de espera. Noutros, a frequência subia até ao seu valor inicial (frequência do cristal antes de revestido), demonstrando que o revestimento não tinha aderido ao cristal. Este

facto foi posteriormente confirmado ao retirar o cristal da célula, em que se viu que o revestimento ficava colado ao o-ring. Assim, com o aumento da quantidade de sal lipofílico não foi possível testar esta membrana, uma vez que a alteração da constituição da membrana parece ter influência na aderência ao cristal.

6.3.2.2 Membrana com 100% de ionóforo (membrana 4)

De acordo com os resultados anteriores a quantidade de ionóforo melhorou os resultados, deste modo decidiu-se testar um sensor revestido apenas por ionoforo, sendo a membrana designada por membrana 4. Foram testados cristais revestidos com uma variação de frequência de 7,9 KHz e 9,6 KHz, mas em ambos os casos os cristais deixaram de vibrar ao fazer passar a solução ácida pelo cristal.

Na Figura 26 estão representados os resultados obtidos com um cristal revestido com uma variação de 6,5 KHz.

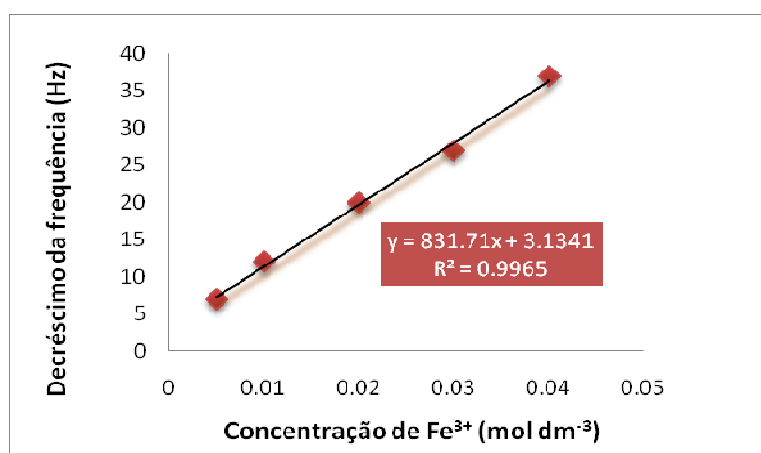


Figura 26: Respostas obtidas com o sensor revestido com 100% de éter coroa (membrana 4).

Considerando que o declive e respectivo intervalo de confiança (95%) da equação de recta de calibração obtida com a membrana 4 é $832 \pm 91 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, e comparando, em termos de sensibilidade, esta membrana com todas as membranas mencionadas anteriormente, verifica-se que a sensibilidade é superior às outras membranas. Na Figura 27 estão representadas as respostas obtidas para todos os sensores testados com as membranas de éter coroa.

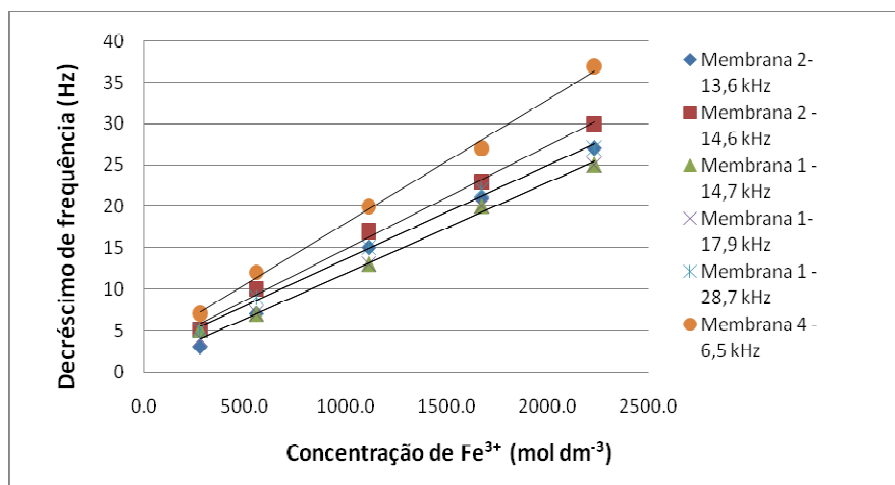


Figura 27: Respostas obtidas com os sensores revestidos com as diversas membranas testadas.

A partir do gráfico da Figura 27, também é evidente o aumento das respostas da membrana 4 relativamente às membranas com outras composições e revestimentos. Contudo, também com esta membrana os resultados são aquém do esperado, o que faz com que o sensor não seja apropriado para o que é pretendido.

6.3.3 Avaliação dos sensores

A membrana 1, constituída por 2% de éter coroa (éter trans-dinitro-dibenzo-18-6 coroa, foi descrita por Ekmekci et al [3] como uma membrana selectiva ao ferro (III) na forma de FeCl_4^- . Quando se injectam soluções de FeCl_3 em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de HCl, a pH 1, utilizando um sistema de injeção em fluxo com uma solução de água Milli-Q foram observadas respostas invulgares. Um comportamento distinto também foi observado para as soluções padrão de FeCl_4^- injectadas a outros valores de pH e para soluções de HCl a pH 1 e 2. Verificou-se que o sensor revestido com a membrana de éter coroa era influenciado pelo pH, sendo essa influência suprimida quando se fazia passar uma solução de HCl a pH 1 pelo cristal.

Os resultados obtidos com o sensor revestido com éter coroa 2% ($\Delta f_{\text{revestimento}}=14,7 \text{ kHz}$), quando se fazia passar uma solução ácida e injectava FeCl_3 a pH 1, mostraram que respondia pouco a elevadas concentrações do metal em estudo e portanto este sensor foi optimizado, aumentando a quantidade de revestimento (17,9 kHz e 28,7 kHz). Neste caso, obtiveram-se resultados ligeiramente superiores com maiores quantidades de revestimento, mas as respostas e a sensibilidade do sensor revestido com a maior quantidade da

membrana 1 de éter coroa são relativamente pequenas, sendo por exemplo as respostas obtidas para a maior concentração de ferro ($0,04 \text{ mol dm}^{-3}$) apenas de 27Hz e a sensibilidade apenas de $630 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Neste sentido, foram testadas membranas com o éter coroa com outras composições para tentar aumentar as respostas e a sensibilidade do sensor.

A membrana 2, constituída por 4% de ionóforo, também foi estudada em termos de quantidade de revestimento ($\Delta f_{\text{revestimento}}=13,6 \text{ kHz}$ e $14,6 \text{ kHz}$). Pode-se concluir que as respostas do sensor revestido por a membrana 2 aumentam com o aumento da quantidade de revestimento, embora a sensibilidade não tenha um aumento significativo ($695 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para $\Delta f_{\text{revestimento}}= 14,6 \text{ kHz}$).

A membrana 3 era constituída por 4% de ionóforo, tal como a membrana 2, mas continha o dobro da quantidade de sal lipofílico. Neste caso, a alteração da composição da membrana não permitiu a sua análise uma vez que o revestimento não aderiu bem ao cristal.

Um sensor revestido apenas por ionóforo (membrana 4) também foi testado. Verificou-se que a sensibilidade é superior às outras membranas, mas a sensibilidade ($832 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) e as respostas do sensor continuam a ser relativamente baixas, o que faz com que o sensor não seja apropriado.

A baixa sensibilidade apresentada pelos sensores revestidos com as membranas de éter coroa mostram uma desvantagem comum da microbalança de cristais de quartzo relativamente aos sensores potenciométricos com membranas de igual composição, que se prende com a menor sensibilidade. Apesar, da sensibilidade aumentar com o aumento da quantidade de revestimento, nas microbalanças a quantidade de revestimento que se consegue aplicar é limitada, uma vez que quando a quantidade é muito grande o cristal deixa de vibrar. Por exemplo, com a membrana 2 não foi possível testar sensores com maiores revestimentos do que $\Delta f_{\text{revestimento}}= 14,6 \text{ kHz}$ uma vez que ao utilizar cristais revestidos com maiores quantidades ($15,7 \text{ kHz}$, $18,1 \text{ kHz}$ e $23,0 \text{ kHz}$), estes deixaram de vibrar quando se encontravam em contacto com a solução de HCl que se fazia passar em contínuo pelo sistema de injeção em fluxo. Pelo mesmo motivo também no caso da membrana 4, não foi possível utilizar cristais revestidos com uma variação de frequência de $7,9 \text{ kHz}$ e $9,6 \text{ kHz}$. Deste modo não é possível aumentar a sensibilidade dos sensores

revestidos com as membranas de éter coroa e consequentemente estes sensores não são apropriados.

6.4 Testes às membranas com a porfirina TPFPP

Foram testadas duas membranas com a porfirina TPFPP: membrana com a porfirina TPFPP e membrana polimérica com a porfirina TPFPP. Na membrana da porfirina TPFPP, a porfirina foi depositada directamente sobre os cristais de quartzo passando a membrana a ser constituída apenas pelo ionóforo. Na membrana polimérica com a porfirina TPFPP, utilizou-se a composição descrita por Fakhari et al [4]: 30% PVC, 10% aditivo ácido oleico, 55% de plastificante de acetato de benzilo e 5% de ionóforo TPFPP. Os resultados dos testes com estas membranas são descritos de seguida.

6.4.1 Membrana com a porfirina TPFPP

6.4.1.1 *A quantidade de revestimento*

Anteriormente, já se tinha evidenciado que a quantidade de revestimento é um parâmetro importante na construção de um sensor baseado na QCM. De facto, o revestimento de cristais pode parecer simples, no entanto é um processo que requer algum tempo e prática.

Vários cristais foram revestidos com a membrana da porfirina TPFPP, apresentando as seguintes variações de frequência (Δf): 29,8 kHz, 37,2 kHz, 40,8kHz, 42,0 kHz, e 47,2 kHz. Relativamente ao cristal revestido com uma variação de frequência de 47,2 kHz, ao fazer passar água Milli-Q pelo cristal a linha de base permaneceu muito instável. O mesmo sucedeu com o cristal revestido com 42,0 kHz, deixando este de vibrar frequentemente.

Como com estes revestimentos não foi possível testar o sensor, optou-se por revestir os cristais com menor quantidade de porfirina, obtendo-se um revestimento com $\Delta f = 29,8$ kHz. Para testar o sensor utilizou-se uma solução de nitrato de ferro (III), a qual foi escolhida com base no artigo mencionado anteriormente. A solução foi preparada a partir da solução padrão, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em HNO_3 .

No caso do sensor revestido com $\Delta f = 29,8$ kHz, não foram encontrados problemas de estabilidade na linha de base mas as respostas obtidas com os padrões de ferro (III)

eram relativamente pequenas, obtendo-se respostas de 6 e 8 Hz para as concentrações de ferro (III) de $1,8 \times 10^{-5}$ e $2,7 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} , respectivamente. Então, foi revestido um cristal com uma quantidade maior de TPFPP, tendo-se conseguido uma variação de frequência de 40,8 kHz, com o qual foi possível obter respostas de 81 Hz para a concentração de ferro (III) de $1,8 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} . A influência do pH foi testada com este sensor.

6.4.1.2 Influência do pH

A influência do pH foi testada com uma solução de nitrato de ferro (III) de concentração $1,8 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} . O intervalo de valores de pH testado foi entre 1,5 a 7,0, ajustado com soluções diluídas de HNO_3 e NH_4OH . A solução de hidróxido de amônio foi utilizada porque não continha metais que poderiam interferir nos resultados. Na Figura 28 estão representados os resultados obtidos.

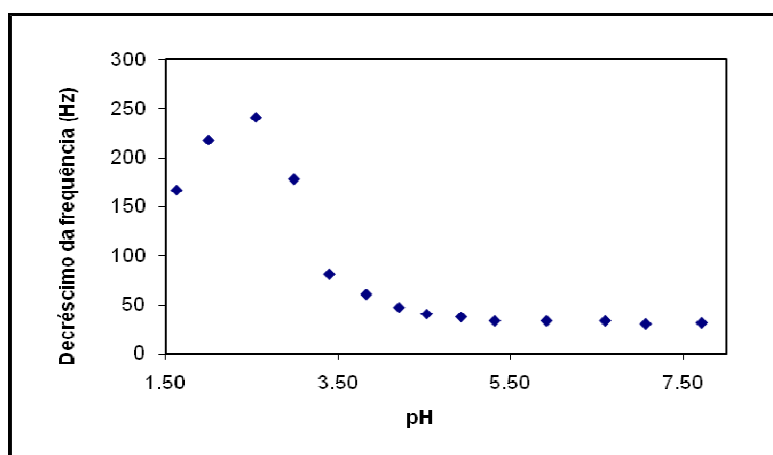


Figura 28: Influência do pH no sensor de ferro (III) revestido com a membrana da porfirina TPFPP.

Para pH entre 5,3 e 7,1 a variação de frequência mantém-se constante (33Hz) podendo-se considerar que os valores de frequência são independentes nesse intervalo de pH. No entanto, quando o pH está entre 2,5 e 5,3 a variação de frequência diminui, passando de 241Hz para 37Hz, respectivamente. Também para os valores de pH 1,6 e 2,0 a variação de frequência não é constante, sendo de 167 Hz para o pH de 1,6 primeiro caso e de 218Hz para pH 2,0. Na figura 29 estão representadas graficamente as respostas obtidas para os valores de pH 1,6, 2,0 e 3,4.

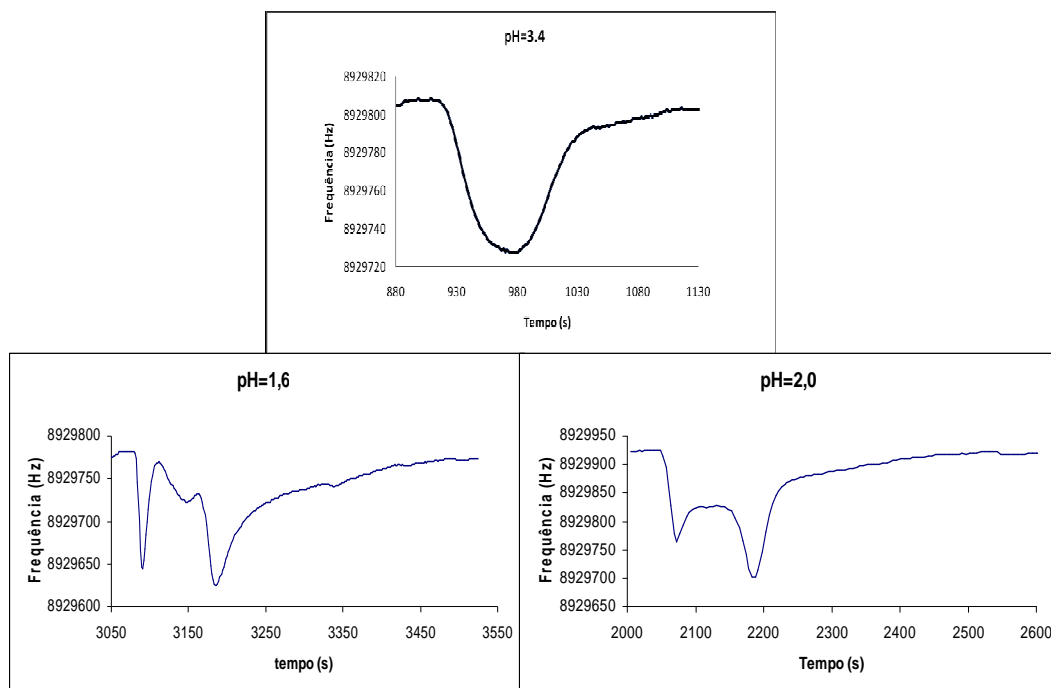


Figura 29: Respostas do sensor obtidas para uma solução de ferro $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ a diferentes valores de pH.

As respostas obtidas para os valores de pH entre 2,5 e 6,5, têm um comportamento semelhante ao ilustrado na figura a pH 3,4. Neste caso, ocorre a diminuição da frequência devido ao aumento de massa na superfície do cristal. À medida que a água vai passando sobre o sensor a frequência aumenta, o que se explica pela reversibilidade do sensor, e pela consequente diminuição da massa depositada na superfície do cristal.

Se compararmos as respostas a valores de pH mais baixos (1,6 e 2,0) verifica-se o aparecimento de vários picos. O aparecimento destes picos demonstra que o sensor não responde correctamente a estes pH, sendo a resposta influenciada por outros factores para além da concentração do ferro. Neste caso, o revestimento é afectado quando se utilizam valores de pH muito baixos devido à protonação da porfirina em meio muito ácido.

6.4.1.3 Influência do ácido nítrico

Como as soluções padrões de ferro (III) foram preparadas a partir da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em HNO_3 , é necessário ter em consideração o comportamento da porfirina em meio ácido na presença de outros iões. Na figura seguinte está representada a porfirina e

possíveis reacções que podem ocorrer quando se injectam as soluções padrões de ferro (III).

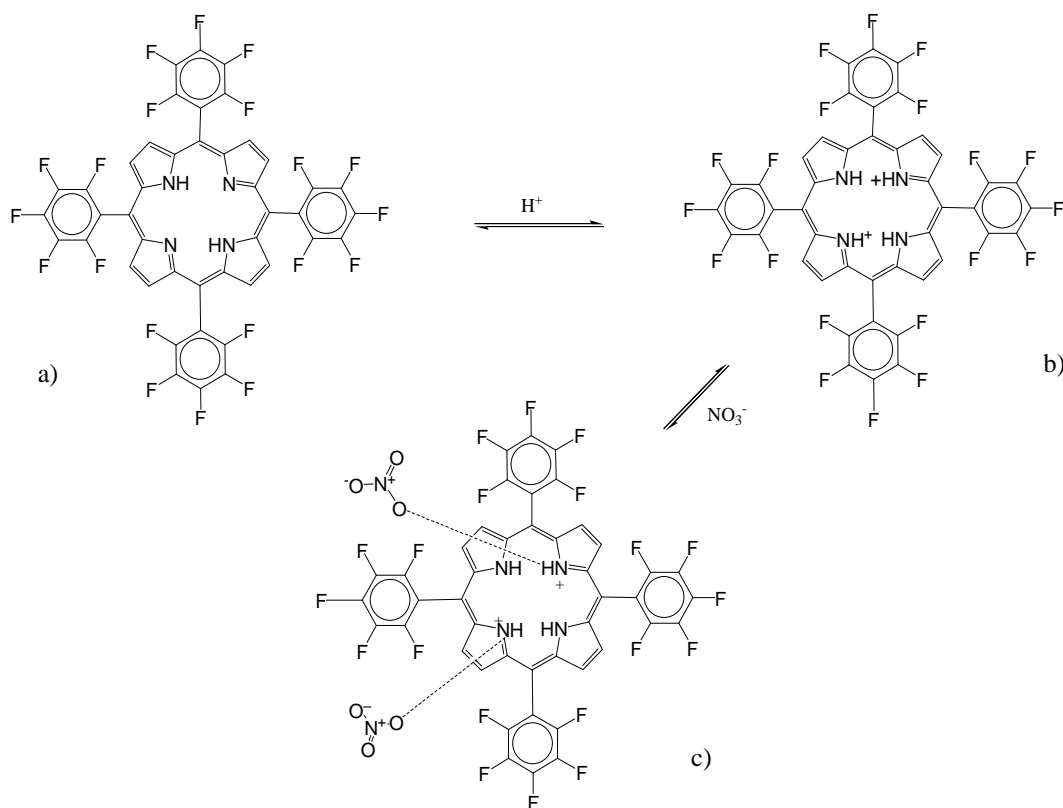


Figura 30: Esquema geral das reacções que podem ocorrer com a porfirina TPFPP e o ácido nítrico.

Os compostos porfirínicos que contém dois hidrogénios na posição central são chamados de porfirinas base livre (Figura 30 - a). Espécies dicatiónicas são possíveis através da adição de dois protões no anel, nos quais os átomos de azoto estão totalmente protonados (Figura 30-b) o que pode ser promovido em meio fortemente ácido. Quando a porfirina está em meio ácido com nitrato de ferro (III), existe o ião nitrato (NO_3^-) e o ião Fe^{3+} , o que pode acontecer é a ligação, por pontes de hidrogénio, dos átomos de azoto protonados com os átomos de oxigénio do ião nitrato como está ilustrado na Figura 30-c.

Com a finalidade de testar se o sensor respondia a HNO_3 , foi preparada uma solução de ferro e outra de ácido nítrico com a mesma concentração ($5,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$). O pH foi ajustado na zona em que a frequência não depende do pH (pH=5,9), com NH_4OH . Os resultados estão representados na Tabela 11.

Tabela 11: Respostas do sensor para a solução de ferro e de ácido nítrico.

Solução	pH	$\Delta f \pm$ intervalo de confiança (Hz)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 (5,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}) + \text{NH}_4\text{OH}$	5,90	28 ± 2
$\text{HNO}_3 (5,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}) + \text{NH}_4\text{OH}$	5,89	29 ± 2
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 (5,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})$	3,27	60 ± 5
$\text{HNO}_3 (5,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})$	3,22	64 ± 3

Como é possível observar através dos valores de frequência, o sensor responde tanto ao ácido nítrico como à solução de ferro em HNO_3 para valores de pH em que a frequência não depende do pH. As mesmas soluções de nitrato de ferro foram injectadas sem adicionar hidróxido de amónio, sendo também as respostas obtidas semelhantes. Estes resultados apontam para uma forte interacção da membrana da porfirina TPFPP com o ião NO_3^- ou com H^+ , tendo-se decidido alargar o estudo a uma gama de valores de pH entre 1,5 e 6,5.

Na Figura 31 são ilustradas as respostas obtidas com a solução padrão de nitrato de ferro (III) de concentração $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ e a solução de HNO_3 com a concentração correspondente à de ferro, para uma gama de valores de pH.

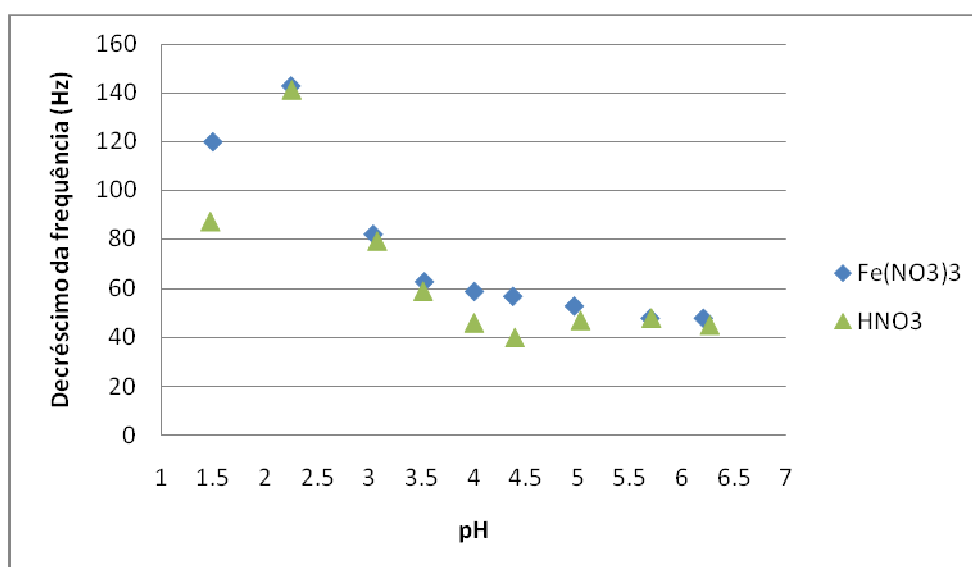


Figura 31: Respostas obtidas com a solução padrão de ferro (III) de concentração $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ e a solução de HNO_3 com a concentração correspondente, a diferentes valores de pH.

Pela análise da Figura 31, é possível verificar que para uma grande parte dos valores de pH, as respostas obtidas com a solução de ferro e a solução de ácido nítrico são semelhantes, como também já tinha sido referido na Tabela 11. Contudo, para o valor de pH 1,5 existe uma enorme discrepância e no intervalo de pH entre 4,0 e 5,0 as diferenças também são notáveis. Para verificar se as diferenças entre as soluções são significativas foi efectuado um teste t emparelhado, os resultados estão representados na Tabela 12.

Tabela 12: Teste t emparelhado para comparação das soluções de ferro e ácido nítrico.

Fe(NO ₃) ₃	HNO ₃	
ΔF (Hz)	ΔF (Hz)	Diferenças
120	87	33
143	141	2
82	79	3
63	59	4
59	46	13
57	40	17
53	47	6
48	48	0
48	45	3
Média		9
Desvio padrão		10,6
t calculado		2,55
t tabelado n-1 P=0,05		2,31

Examinando a tabela anterior conclui-se que o parâmetro calculado é superior ao tabelado quando se escolhe P=0,05. Isto implica que as respostas do sensor à solução de nitrato de ferro e à solução de ácido nítrico são significativamente diferentes. De qualquer forma, é evidente que existe sempre uma grande contribuição do ácido nítrico nas respostas dos padrões de ferro injectados. Perante esta situação, para verificar se esta contribuição era do ião nitrato ou influência do pH, foram injectadas soluções de HCl com a mesma concentração do HNO₃. Os resultados são mostrados na figura seguinte.

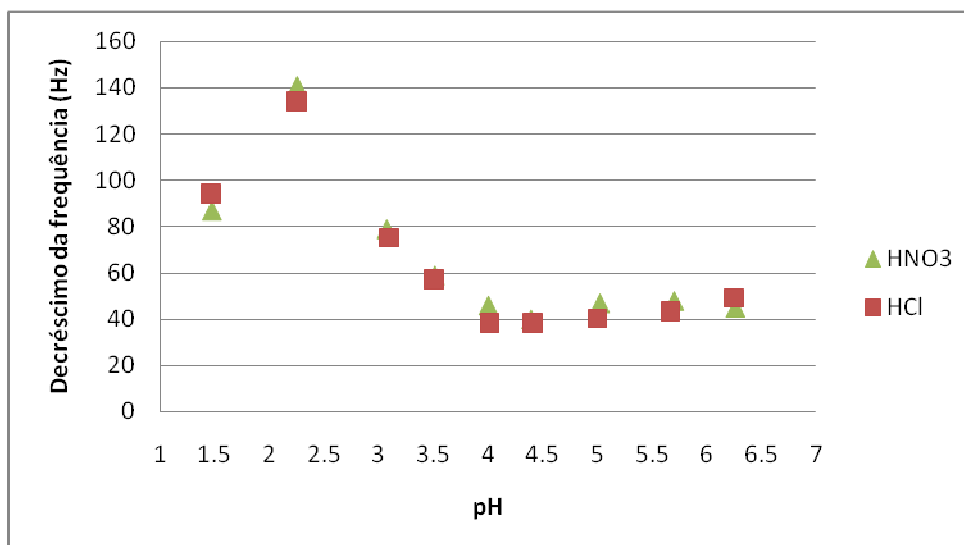


Figura 32: Respostas obtidas com a solução de HNO₃ e a solução de HCl com a mesma concentração, a diferentes valores de pH.

A partir do gráfico anterior, facilmente se percebe que os pontos não diferem muito, sendo quase sobreponíveis. Tal como anteriormente, para verificar se as diferenças entre as respostas às soluções são significativas foi efectuado um teste t emparelhado, estando os resultados representados na Tabela 13.

Tabela 13: Teste t emparelhado para comparação das soluções de ácido nítrico e clorídrico.

HNO ₃	HCl	
Δf (Hz)	Δf (Hz)	Diferenças
87	94	-7
141	134	7
79	75	4
59	57	2
46	38	8
40	38	2
47	40	7
48	43	5
45	49	-4
Média		2,67
Desvio padrão		5,15
t calculado		1,55
t tabelado n-1 P=0,05		2,31

O teste t emparelhado mostra que o valor calculado é inferior ao valor tabelado, não tendo sido detectadas diferenças significativas entre os resultados obtidos com as soluções de HNO₃ e HCl.

Estes resultados e os obtidos Figura 31 permitem concluir que a porfirina responde predominantemente à solução ácida. Para suprimir o efeito do pH sobre a resposta do sensor da porfirina pode fazer-se passar uma solução de HCl em contínuo. Deste modo a membrana da porfirina mantinha-se sempre ao mesmo pH e, sempre que se injectava um padrão, com o mesmo pH da solução de HCl, o sensor só responderia ao ferro injectado.

Perante esta situação, colocou-se a questão de qual o valor de pH a utilizar. Pela análise da Figura 31 e da Tabela 12 pode observar-se que apesar da porfirina responder bastante ao ácido, a diferença entre a resposta das soluções de ácido e de ferro é maior quando o valor de pH é 1,5. É também de registar que a este valor de pH se obtêm grandes respostas do sensor para uma baixa concentração de ferro. Deste modo, e tendo em consideração que a espécie ferro (III) livre só está presente em grandes quantidades a valores de pH inferiores a 1,5, este será, provavelmente, o valor de pH a utilizar, apesar de se esperar que a porfirina esteja protonada a valores de pH tão baixos e dos picos das respostas não terem uma forma simples. Resolveu-se testar se o revestimento com a porfirina TPFPP conseguia detectar Fe³⁺ a este pH.

Embora as respostas com HNO₃ e HCl não terem sido estatisticamente diferentes, há sempre que pensar na possibilidade de se formarem ligações por pontes de hidrogénio envolvendo os átomos de oxigénio do ácido nítrico e a os átomos de hidrogénio da porfirina, principalmente agora em que o ácido estará a passar sempre em contínuo sobre o cristal. Para evitar esta situação, testou-se o sensor utilizando outra solução de ferro, como cloreto de ferro (III) que não forma ligações de hidrogénio com os protões da porfirina. Os resultados obtidos são apresentados na secção seguinte.

6.4.2 Teste dos sensores revestidos com as membranas de TPFPP a pH 1,5

Como a resposta do sensor revestido com a membrana de TPFPP depende do pH, utilizou-se como caudal de arraste uma solução de HCl a pH 1,5. Todas as soluções padrão

de ferro injectadas (FeCl_3) também se encontravam a pH 1,5 (ajustado com HCl), para eliminar a interferência do pH.

O cristal usado apresentava uma variação de frequência devido ao revestimento com a membrana da porfirina TPFPP de 25,6 kHz. Ao fazer passar a solução ácida pelo cristal foram observadas grandes oscilações de frequência (100-200Hz) e passado algum tempo este deixou de vibrar. Como a quantidade de revestimento poderia estar a potenciar esta instabilidade, foi revestido outro cristal com uma quantidade que produziu uma variação de frequência menor ($\Delta f=18,6$ kHz). Neste caso, o cristal não deixou de vibrar, mas a linha de base apresentava grandes variações (500-1000Hz), obtendo-se uma linha de base com muito ruído. Apesar da linha de base apresentar muito ruído experimentou-se injectar FeCl_3 obtendo-se o seguinte gráfico:

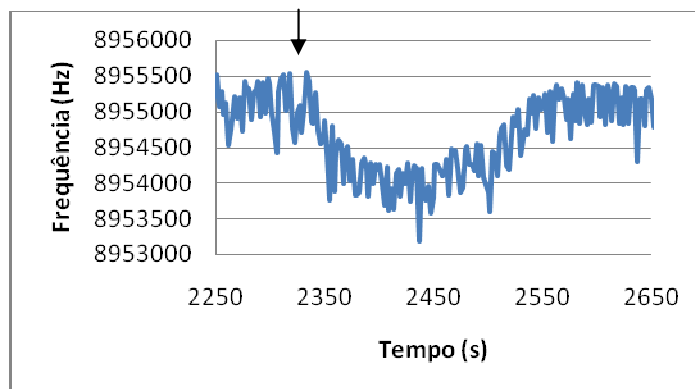


Figura 33: Injecção de FeCl_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), pH 1,5, do sensor revestido com a membrana da porfirina TPFPP.

Verifica-se que o sensor responde a ferro (III), apesar da linha de base apresentar muito ruído. Neste caso, o sensor só seria apropriado se a linha de base estivesse estável e com pouco ruído quando a solução ácida passa pelo cristal, de modo a obter com precisão aceitável a quantidade de ferro que interage com a porfirina.

Como o problema poderia estar associado ao revestimento, testou-se um sensor revestido com a membrana polimérica de TPFPP descrita por Fakhari et al [4]. Vários problemas inerentes ao revestimento com a membrana polimérica da porfirina TPFPP foram encontrados. Ao fazer passar a solução de HCl a pH 1,5 sobre os cristais revestidos com uma grande quantidade de membrana polimérica da porfirina TPFPP, como $\Delta f_{\text{revestimento}}=30,4$ kHz, estes deixavam de vibrar frequentemente.

Após várias tentativas, obteve-se um revestimento que produziu uma variação de frequência de 24,5 kHz. Ao fazer-se passar a solução ácida de HCl (pH 1,5) sobre este cristal foram observadas pequenas variações na frequência de vibração (4 Hz), obtendo-se uma linha de base relativamente estável. Na Figura 34 estão representados exemplos do comportamento do sensor para as várias injeções de uma solução de FeCl_3 a pH 1,5 (ajustado com HCl) com a concentração de: a) – $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$; b) – $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$; c) – $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

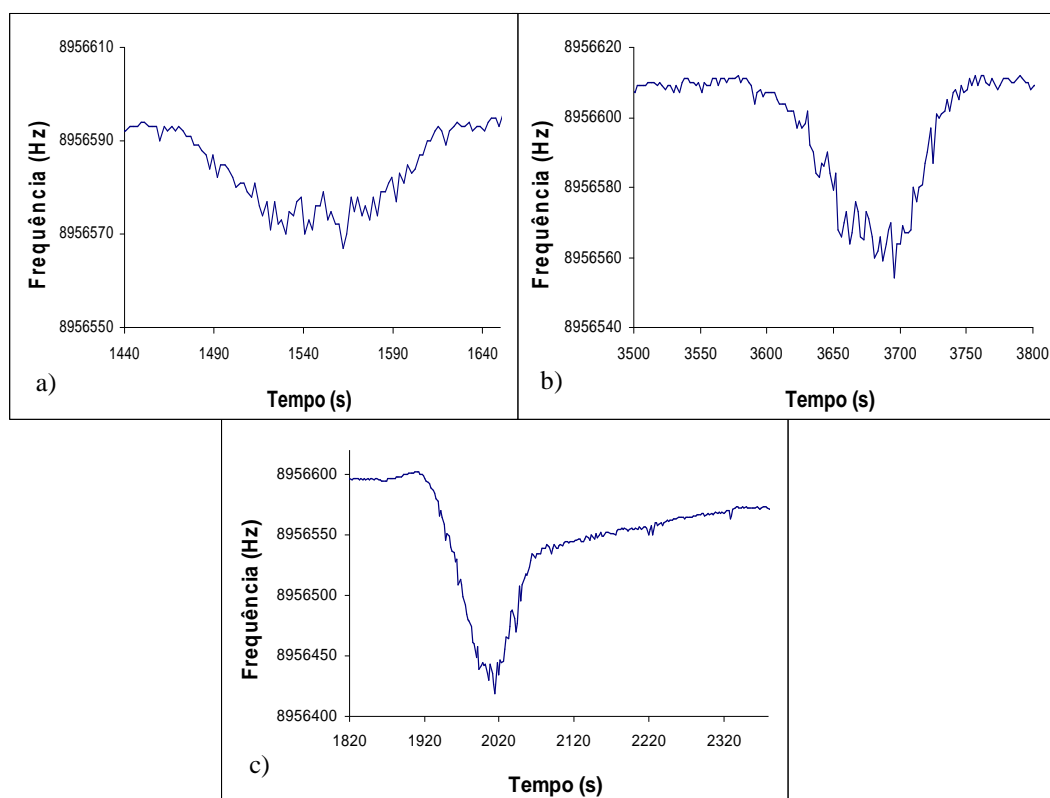


Figura 34: Comportamento do sensor revestido com a membrana polimérica da porfirina TPFPP quando se injecta FeCl_3 a pH 1,5 (a) – $[\text{FeCl}_3]= 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$; b) - $[\text{FeCl}_3]=0,01 \text{ mol dm}^{-3}$; c) - $[\text{FeCl}_3]= 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$).

Observando os gráficos da Figura 34, verifica-se um decréscimo da frequência com a injeção das soluções de ferro, apesar do sinal apresentar algum ruído. O sensor recuperou em todos os casos, e se no gráfico c) o sensor demorou muito mais tempo a recuperar foi porque a resposta é maior. Na Figura 35 estão representados os valores do decréscimo de frequência obtidos para várias concentrações de FeCl_3 , na gama de concentrações entre $0,001$ e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

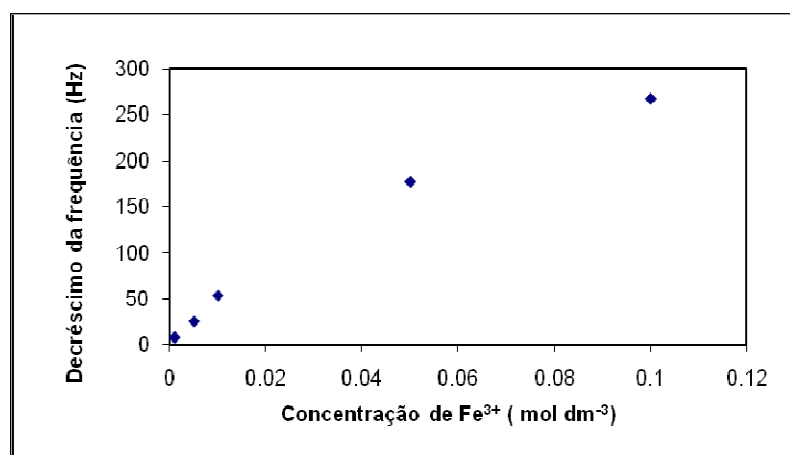


Figura 35: Valores do decréscimo de frequência obtidos com a injeção de padrões de ferro (FeCl₃) a pH 1,5.

A partir do gráfico anterior, verifica-se que a variação de frequência aumenta com a concentração de ferro (III). No entanto, deve-se ter em consideração os resultados obtidos na Figura 34 que demonstram a instabilidade do sensor durante a resposta. Para tentar minimizar este problema, testou-se um cristal com um revestimento menor ($\Delta f_{\text{revestimento}} = 21,2 \text{ kHz}$). Os resultados obtidos estão representados nos gráficos que se seguem.

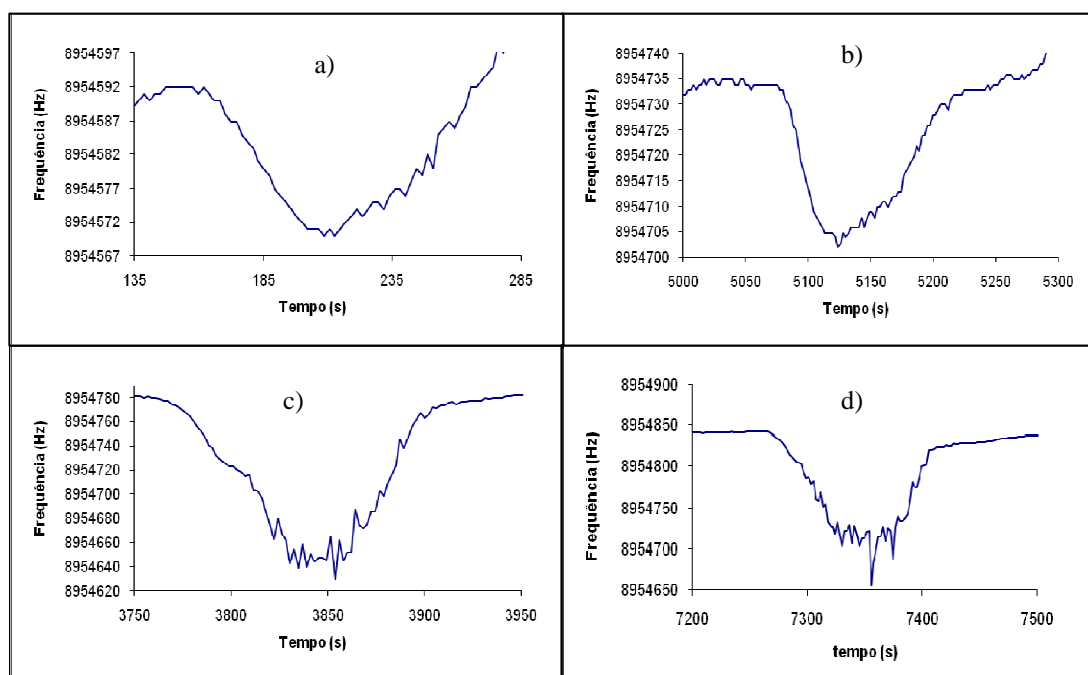


Figura 36: Comportamento do sensor revestido com a membrana polimérica da porfirina TPFPP quando se injecta FeCl₃ a pH 1,5 (a) - $[\text{FeCl}_3] = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$; b) - $[\text{FeCl}_3] = 0,08 \text{ mol dm}^{-3}$; c) - $[\text{FeCl}_3] = 0,12 \text{ mol dm}^{-3}$; d) - $[\text{FeCl}_3] = 0,13 \text{ mol dm}^{-3}$.

Tal como anteriormente, a linha de base apresenta oscilações máximas de 4Hz. A instabilidade do sensor agrava-se durante a resposta para maiores concentrações, como é visível nos casos dos gráficos c) e d).

Na Figura 37 estão representados os valores do decréscimo de frequência obtidos para várias concentrações de FeCl_3 , entre a gama de concentrações 0,05 e 0,15 mol dm^{-3} .

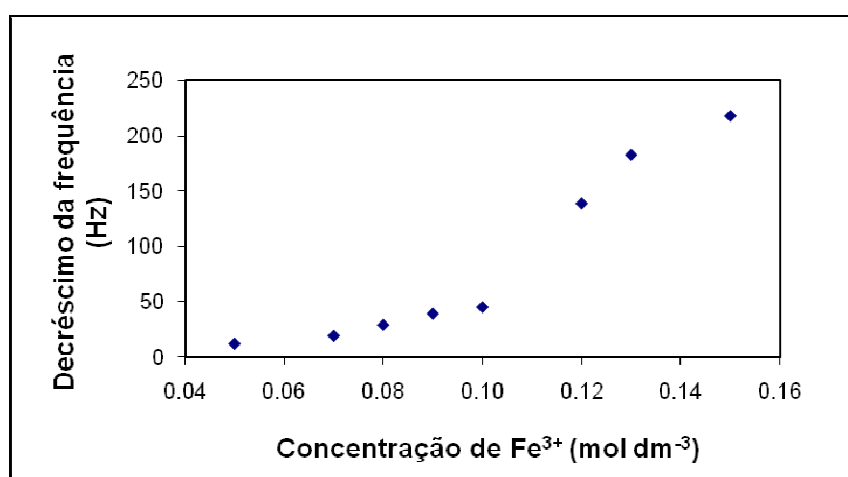


Figura 37: Valores do decréscimo de frequência obtidos com a injeção de padrões de ferro (FeCl_3) a pH 1,5.

Verifica-se o aumento da variação de frequência à medida que aumenta a concentração de ferro (III). Os resultados poderão estar no entanto significativamente afectados pelas oscilações da frequência que se verificam durante a resposta.

6.4.3 Respostas do sensor revestido com a membrana da porfirina utilizando mesmo valor de pH

Anteriormente, tentou-se utilizar um fluxo em contínuo para a eliminar a influência do pH mas as oscilações durante a resposta dos sensores não permitem obter resultados credíveis, o que possivelmente se deve à protonação da porfirina em meio ácido.

Como a membrana da porfirina TPFPP é influenciada pelo pH, se este for ajustado em todas as soluções padrão de ferro, todas as respostas serão influenciadas do mesmo modo e, conseqüentemente, as respostas obtidas serão proporcionais à concentração de ferro injectada.

Apesar da maior diferença entre a solução de ferro e a solução ácida a pH 1,5 (Figura 31), já anteriormente se tinha observado que o sensor apresenta um comportamento estranho a este pH (Figura 29), não sendo portanto este valor de pH a escolha ideal. Considerando o gráfico da Figura 31 e o facto das respostas obtidas com porfirina TPFPP à solução de ferro apresentarem uma grande contribuição do ácido decidiu-se utilizar outro valor de pH. Como o valor de pH que apresenta uma diferença maior entre a solução de ferro (III) e a solução ácida é a pH 4,5, este foi o valor de pH utilizado.

Assim sendo, para testar o sensor utilizou-se um fluxo contínuo de água e injectaram-se os padrões de ferro (III), a concentrações entre $1,8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ e $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de ferro (III), ajustados a pH 4,5. Os resultados estão representados na figura seguinte.

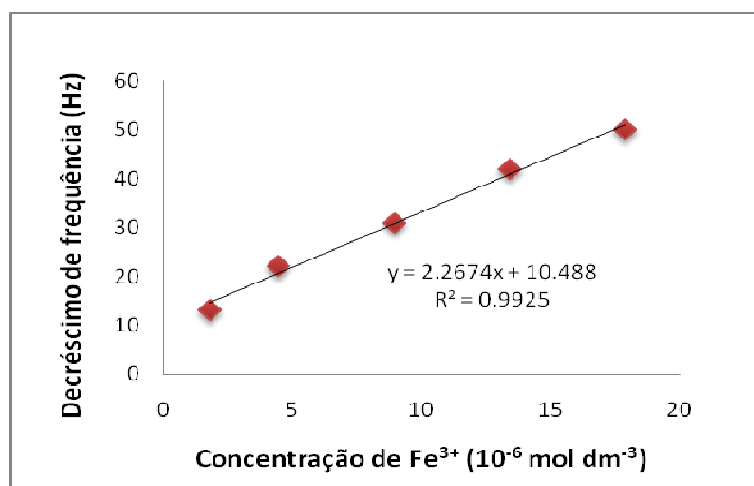


Figura 38: Rectas de calibração para Fe³⁺ a pH 4,5.

Pela análise da Figura 38, verifica-se que o sensor responde a quantidades muito pequenas e chega mesmo a detectar $1,8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ de ferro, sendo a recta linear quando as concentrações de ferro variam de $1,8 \times 10^{-6}$ a $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. A partir da recta de calibração também é possível verificar que a sensibilidade é muito boa: $2,3 \times 10^6 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Assim, pode-se concluir que estamos perante um bom sensor para detectar sempre que o analito ou amostra for ajustado a pH 4,5.

6.4.4 Avaliação dos sensores

A membrana constituída apenas pela porfirina TPFPP, foi estudada em termos de influência do pH sobre o sensor, tendo os resultados demonstrado que diferentes respostas dependiam do valor de pH.

Considerando que as soluções padrões de ferro (III) foram preparadas a partir da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em HNO_3 , também foi estudada a influência do ácido nítrico. Para isso, foram comparadas as respostas obtidas com a solução de ferro e uma solução de ácido nítrico, com a mesma concentração. Os resultados demonstraram que, em geral, as respostas do sensor à solução de nitrato de ferro e à solução de ácido nítrico são diferentes. De qualquer forma, é evidente que existe uma grande contribuição do ácido nítrico nas respostas dos padrões de ferro injectados. Para verificar se esta contribuição era do ião nitrato ou influência do pH foram injectadas soluções de HCl com a mesma concentração do HNO_3 . Os resultados obtidos permitem concluir que a solução de HNO_3 e HCl não são significativamente diferentes e portanto pode concluir-se que a porfirina responde predominantemente à solução ácida.

Para suprimir o efeito do pH sobre a porfirina pode fazer-se passar uma solução de HCl em contínuo, a pH 1,5. Os resultados obtidos com a membrana da porfirina TPFPP e com a membrana polimérica da porfirina demonstraram que o sensor responde a ferro(III), embora problemas relacionados com muito ruído na linha de base e nas respostas façam com que não se possam considerar bons sensores para detectar ferro (III).

Como as respostas da membrana revestida com a porfirina TPFPP dependem do pH, e considerando os resultados anteriores, esta membrana foi ainda testada utilizando-se um fluxo contínuo de água e injectando-se os padrões de ferro (III). Os padrões de ferro eram ajustados ao mesmo pH (pH 4,5), desta forma o pH terá uma contribuição igual para todas as soluções e conseqüentemente a partir de uma recta de calibração será possível verificar se o sensor responde a ferro (III). Os resultados mostraram que o sensor permite determinar concentrações de ferro de $1,8 \times 10^{-6}$ a $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, sendo a sensibilidade do sensor muito boa: $2,3 \times 10^6 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Assim, pode-se concluir que estamos perante um bom sensor para detectar ferro (III) sempre que o pH do analito e da amostra for ajustado a pH 4,5.

6.5 Referências bibliográficas

1. M. F. D. Teixeira, C. Aniceto, O. Fatibello, Ion-selective electrode for the determination of iron(III) in vitamin formulations, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 506-510.
2. G. Sauerbrey, Verwendung Von Schwingquarzen Zur Wagung Dunner Schichten Und Zur Mikrowagung, *Z. Phys.* 155 (1959) 206-222.
3. G. Ekmekci, D. Uzun, G. Somer, S. Kalayci, A novel iron(III) selective membrane electrode based on benzo-18-crown-6 crown ether and its applications, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 36-40.
4. A. R. Fakhari, M. Alaghemand, M. Shamsipur, Iron(III)-selective membrane potentiometric sensor based on 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H, 23H-porphyrin, *Anal. Lett.* 34 (2001) 1097-1106.

Capítulo 7 – Conclusão geral

Nesta parte do trabalho serão realçadas as conclusões mais importantes para todos os revestimentos testados: membrana com o complexo de ferro e aliquat, membrana apenas com aliquat, as membranas com éter coroa e as membranas com a porfirina TPFPP.

Considerando os sensores revestidos com as membranas do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$, que detectam ferro(III) na forma de complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$, verificou-se que o sensor respondia muito à solução de citrato (496Hz para a concentração de citrato $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$). De modo a separar a resposta ao ferro produzida pela solução de citrato, esta solução passou a ser a solução de arraste e a passar pelo cristal em contínuo. No entanto, ao utilizar uma solução de citrato com uma concentração elevada ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$) a linha de base apresentava muito ruído e quando a concentração da solução de citrato era muito baixa ($0,002 \text{ mol dm}^{-3}$) o sensor não detectava o complexo.

O sensor revestido com a membrana de aliquat foi também testado injectando o complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2]^{3-}$ num fluxo de solução de citrato ($0,002 \text{ mol dm}^{-3}$). A linha de base não apresentava ruído, mas quando o complexo era injectado o sensor não o detectava. Ao aumentar a concentração do complexo de ferro em citrato foi obtida uma resposta com grandes oscilações, demonstrando que este não é um bom sensor.

Deste modo se conclui que os sensores desenvolvidos com as membranas do complexo $[\text{Fe}(\text{citrato})_2][\text{Aliquat}]_3$ e do aliquat, quando se faz passar uma solução de citrato em contínuo pelo cristal, não são apropriados para detectar ferro (III). O grande problema associado ao funcionamento dos novos sensores baseados na QCM advém do facto destes responderem muito à solução de citrato. No trabalho de Fatibello-Fillho et al [1] este factor não foi analisado e portanto nada se pode concluir sobre a interferência do citrato, sendo de prever que às respostas de ferro estejam associadas a resposta à solução de citrato.

O sensor revestido com a membrana de éter coroa é influenciado pelo pH, a separação entre a resposta ao ferro e ao H^+ foi conseguida quando se faz passar uma solução de HCl a pH 1 pelo cristal, tendo sido demonstrado que o sensor respondia correctamente. Com a membrana 1, constituída por 2% de ionóforo de éter coroa, verificou-se que o sensor respondia pouco a elevadas concentrações do metal em estudo, sendo a concentração mais baixa detectada de $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$. Ao aumentar a quantidade de revestimento da membrana 1 para cerca do dobro verificou-se que se conseguia aumentar as respostas mas o aumento da sensibilidade não era significativo. Tentou-se alterar a composição das membranas com este ionóforo com o propósito de aumentar as

respostas do sensor e a sua sensibilidade. Pode-se concluir que tanto a quantidade de revestimento como a quantidade de ionóforo, aumentaram apenas ligeiramente as respostas e a sensibilidade.

Analisando o comportamento dos sensores revestidos com as membranas de éter coroa, conclui-se que, apesar de ser possível quantificar o ferro (III), a sensibilidade (entre 591 e 831 Hz dm³ mol⁻¹) e as respostas do sensor são relativamente baixas, o que faz com que estes sensores não sejam apropriados para a maioria das aplicações.

A baixa sensibilidade apresentada pelos sensores revestidos com as membranas de éter coroa mostra uma desvantagem comum da microbalança de cristais de quartzo relativamente aos sensores potenciométricos com membranas de igual composição. Apesar, da sensibilidade aumentar com o aumento da quantidade de revestimento, nas microbalanças a quantidade de revestimento que se consegue aplicar é limitada. No caso da membrana 2 e a membrana 4, não foi possível utilizar cristais revestidos com uma variação de frequência superior a 14,6kHz e 6,5 kHz, respectivamente, uma vez que ao utilizar cristais revestidos com maiores quantidades (15,7 kHz, 18,1kHz e 23,0 kHz para a membrana 2 e 7,9 kHz e 9,6 kHz para a membrana 4) os cristais deixaram de vibrar ao fazer passar pelo cristal, conseqüentemente não se consegue aumentar a sensibilidade destes sensores e tal como já se tinha concluído anteriormente não são apropriados.

O sensor revestido com a membrana da porfirina TPFPP é influenciado pelo pH, tendo um comportamento muito diferente a pH 1,5 e pH 6,5. O sensor foi testado a pH 1,5 por ser este o valor de pH ao qual o sensor responde mais ao ferro (III) e menos ao H⁺. Ao fazer passar um fluxo contínuo de HCl a pH 1,5, os resultados mostraram que o sensor responde a ferro(III), embora as respostas apresentem vários picos. Utilizando o mesmo sistema em fluxo, também com a membrana polimérica da porfirina foi possível verificar que o sensor responde a ferro (III). No entanto, não é possível obter com precisão a quantidade de ferro, uma vez que ocorrem oscilações durante as respostas do sensor. Desta forma, se conclui que, utilizando um fluxo contínuo a este pH, não é possível desenvolver um bom sensor para detectar ferro (III).

Como a membrana revestida com a porfirina TPFPP depende do pH, esta ainda foi testada utilizando padrões de ferro (III) ajustados ao mesmo valor de pH 4,5, de modo a garantir que a resposta é influenciada apenas pela concentração de ferro. Os resultados mostraram que o sensor responde a quantidades muito pequenas e apresenta respostas

lineares para concentrações de ferro entre $1,8 \times 10^{-6}$ e $1,8 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³. A sensibilidade do sensor também é muito boa: $2,3 \times 10^6$ Hz dm³ mol⁻¹. Pode-se concluir que estamos perante um bom sensor para detectar ferro (III), desde que o pH do analito e da amostra for ajustado a pH 4,5, sendo esta a melhor membrana.