

# PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE pH COM BASE EM FILMES FINOS

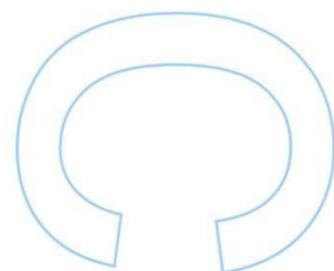
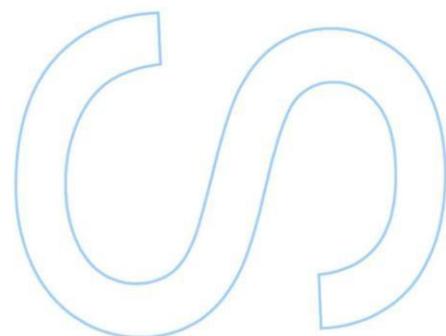
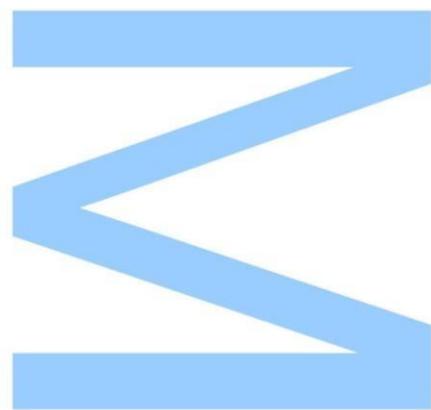
Ana Rita Maurício Manso

Mestrado em Química,  
Departamento Química e Bioquímica  
2014/2015

Orientador Faculdade  
Professor Carlos Manuel de Melo Pereira  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Orientador Empresa  
João Manuel de Carvalho Gomes  
Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos Funcionais e Inteligentes

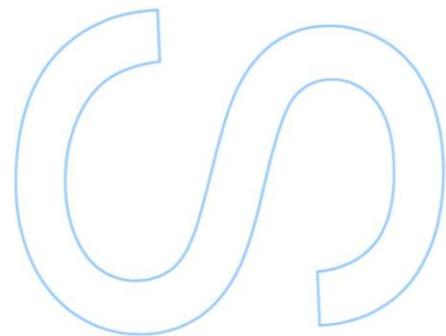
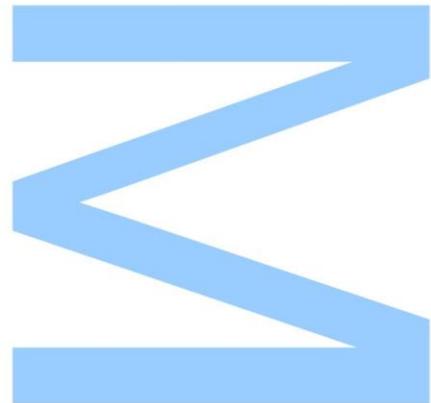
Co-orientador Empresa  
José Fernando Silva  
Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos Funcionais e Inteligentes





Todas as correções determinadas  
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.  
O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_





*À minha Mãe...  
a Mulher mais corajosa que já conheci!*



# Agradecimentos

Quero dedicar o meu mais sincero agradecimento, a várias pessoas e instituições, sem as quais não teria sido possível a realização desta Tese:

À Faculdade de Ciência da Universidade do Porto por me ter possibilitado realizar a Tese de Mestrado em ambiente empresarial.

Ao CeNTI, na pessoa do seu diretor, Engenheiro Braz Costa, pela possibilidade de realização do presente trabalho e por todos os meios colocados à disposição.

Ao João Gomes, meu orientador no CeNTI, pela sua orientação e sugestões relevantes feitas durante a orientação, e pela confiança em mim depositada.

Ao José Fernando Silva, um especial obrigada por todo o seu apoio, dedicação demonstrada, enorme disponibilidade e paciência, por toda a sua ajuda, e ainda por todas as sugestões dadas durante todo o estágio.

Ao Professor Carlos Pereira, meu orientador na faculdade, pela orientação, por toda a disponibilidade, pelos conhecimentos transmitidos, pelas sugestões necessárias feitas durante o estágio e ainda pela confiança em mim depositada.

Aos meus colegas de estágio, que estiveram ao meu lado durante esta fase, pelo companheirismo, força e apoio em certos momentos difíceis, e ainda um agradecimento especial ao João Oliveira pela edição de imagens.

Ao meu namorado, o meu melhor amigo, um especial agradecimento por todo o companheirismo, cumplicidade e dedicação diária.

Aos meus amigos, um enorme obrigada pelo apoio, força, paciência e amizade ao longo de todo o meu percurso.

Á minha Mãe, Irmão e Avós, um grande obrigada, por serem modelos de coragem, por sempre terem acreditado em mim, pelos inúmeros sacrifícios suportados, por estarem sempre do meu lado em todas as horas, pela ternura, paciência e compreensão nos momentos mais complicados. A eles, dedico todo este trabalho.

## Resumo

Este trabalho teve como objetivo o desenho, processamento e caracterização de um sensor de pH baseado em filmes finos, flexível e de dimensões reduzidas.

Após a realização de uma pesquisa inicial para análise do estado da arte em sensores de pH e selecção dos materiais a utilizar, deu-se início ao desenvolvimento do sensor, procedendo-se, numa primeira fase, ao desenvolvimento de um eléctrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Para tal, foram utilizadas duas tintas comerciais, nomeadamente tinta de prata (Ag) e tinta de prata e cloreto de prata (AgCl), as quais foram impressas por serigrafia plana em substratos de vidro e politereftalato de etileno (PET). A resposta e estabilidade ao longo do tempo dos eléctrodos de referência criados foram avaliadas por cronopotenciometria e a sua caracterização morfológica foi realizada por microscopia ótica, SEM-EDS e perfilometria.

Numa fase posterior desenvolveu-se o eléctrodo indicador de óxido de ruténio ( $\text{RuO}_2$ ). Este eléctrodo foi obtido através da deposição de uma solução de cloreto de ruténio (III) hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) em substratos de vidro. A deposição ocorreu por pulverização com pirólise, tendo sido utilizado um aerógrafo. O eléctrodo indicador foi avaliado em termos de resistência eléctrica e a sua morfologia foi caracterizada por microscopia ótica, SEM-EDS e perfilometria.

Efetuada o desenvolvimento dos dois eléctrodos mencionados, procedeu-se à sua combinação no mesmo substrato de vidro e à avaliação da resposta do sistema quando utilizado na medição de pH em soluções com diferentes valores de pH, numa gama de 2 a 10. De modo a otimizar o sensor foi feito um estudo da influência da geometria dos diferentes eléctrodos nas medições obtidas.

Palavras-chave: filmes finos, sensor de pH, eléctrodo indicador, eléctrodo de referência, *pulverização com pirólise*, óxido de ruténio.

# Abstract

This work had as objective the design, processing and characterization of a pH sensor based on thin films, flexible and with reduced dimensions.

After performing an initial search for analysis of the state of the art for pH sensors and selection of materials to be used we proceeded to the development of the sensor where initially developed a silver reference electrode / silver chloride (Ag / AgCl). To this end, we used two commercial paints, particularly silver ink (Ag) and silver / silver chloride (AgCl) ink, which has been printed by screen printing on glass substrates and in polyethylene terephthalate (PET). The response and stability over time of these reference electrodes were study by chronopotentiometry and its morphological characterization was performed by optical microscopy, SEM-EDS and profilometry.

At a later stage we developed an indicator electrode ruthenium of oxide ( $\text{RuO}_2$ ). This electrode was obtained by depositing a solution of ruthenium chloride (III) hydrate ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) on glass substrates. The deposition occurred by spray pyrolysis using an airbrush. The indicator electrode was evaluated in terms of electrical resistance and its morphology was characterized by optical microscopy, SEM-EDS and profilometry.

Carried out the development of the two mentioned electrodes they were combined in the same glass substrate and studied the system response when used as a pH meter in solutions with different pH in the range 2 to 10. In order to optimize the sensor was made a study of the influence of the geometry of the different electrodes in the obtained measurements.

Keywords: thin films, pH sensor, indicator electrode, reference electrode, spray pyrolysis, ruthenium oxide.

# Índice

Agradecimentos .....	v
Resumo .....	vi
Abstract .....	vii
Índice .....	viii
Índice de figuras .....	xi
Índice de tabelas.....	xiii
Notação e glossário .....	xiv
Prefácio .....	1
1. Introdução.....	5
1.1 Medição do pH.....	7
1.1.1 Retrospectiva da história da medição do pH.....	7
1.1.2 Escala de pH .....	9
1.1.3 Medição do pH .....	10
1.1.4 Equação de Nernst e o pH.....	12
1.2 Eléctrodo de pH.....	13
1.2.1 Eléctrodo de vidro combinado .....	14
1.2.1.1 Junção líquida.....	15
1.2.2 Membrana seletiva de vidro .....	15
1.3 Eléctrodos.....	17
1.3.1 Eléctrodo indicador.....	17
1.3.1.1 Filmes finos de dióxido de estanho dopados com flúor - (FTO) .....	18
1.3.1.2 Filmes de óxido de ruténio (IV) .....	19
1.3.2 Eléctrodo de referência.....	20
1.3.2.1 Eléctrodo de referência de Ag/AgCl .....	22
1.3.2.2 Eléctrodo de referência miniaturizado.....	23
2. Técnicas de caracterização .....	27
2.1 Caracterização morfológica .....	27

2.1.1 Microscopia eletrónica de varrimento.....	27
2.1.2 Perfilometria.....	28
2.2 Caracterização eletroquímica.....	30
2.2.1 Potenciometria .....	30
2.2.2 Resistência de folha .....	31
3. Técnicas de desenvolvimento dos elétrodos.....	33
3.1 Serigrafia .....	33
3.2 Pulverização com pirólise .....	35
4. Procedimento experimental .....	37
4.1 Reagentes e materiais .....	37
4.2 Instrumentação e procedimentos usados na caracterização dos elétrodos de referência e indicador desenvolvidos .....	37
4.3 Desenvolvimentos dos elétrodos .....	38
4.3.1 Elétrodo de referência Ag/AgCl .....	38
4.3.2 Elétrodo indicador.....	42
5. Resultados experimentais.....	43
5.1 Elétrodo de referência.....	43
5.1.1 Caracterização eletroquímica dos elétrodos de referência por cronopotenciometria.....	43
5.1.2 Caracterização morfológica dos elétrodos de referência por microscopia ótica.....	51
5.1.3 Caracterização morfológica dos elétrodos de referência por SEM-EDS.....	52
5.1.4 Caracterização morfológica dos elétrodos de referência por perfilometria ...	54
5.2 Conclusões .....	56
6. Elétrodo indicador .....	57
6.1 Elétrodo indicador de dióxido de estanho dopado com flúor .....	57
Caracterização morfológica do elétrodo indicador de FTO por SEM-EDS .....	58
6.2 Elétrodo indicador de óxido de ruténio .....	59
6.2.1 Medição da resistência de folha do elétrodo indicador de óxido de ruténio..	60

6.2.2 Caracterização morfológica do elétrodo indicador de óxido de ruténio por microscopia ótica .....	63
6.2.3 Caracterização morfológica do do elétrodo indicador de óxido de ruténio por SEM-EDS.....	65
6.2.4 Caracterização morfológica do do elétrodo indicador de óxido de ruténio por perfilometria .....	66
6.3 Conclusões .....	68
7. Caracterização do sensor de pH combinado.....	69
7.1 Avaliação da resposta do sensor ao pH – Potenciometria .....	70
7.2. Conclusões .....	78
8. Conclusões .....	79
9. Referências Bibliográficas.....	81
Anexo I .....	I
Análise da superfície dos elétrodos de referência desenvolvidos – Perfilometria.....	I
Anexo II .....	III
Análise da superfície do elétrodo indicador desenvolvido – Perfilometria .....	III

# Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, CeNTI. ....	1
<b>Figura 2.</b> Representação do sistema de medição de Haber e Klemensiewicz, em 1909, [20] .....	8
<b>Figura 3.</b> Instrumentos de medição de pH, CeNTI. (a) Tiras de papel indicador universal; (b) Medidor de bancada comercial.....	10
<b>Figura 4.</b> Eléctrodo de vidro, adaptado de [32] .....	14
<b>Figura 5.</b> Eléctrodo de vidro combinado, adaptado de [21] .....	14
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática (A) da membrana de vidro e (B) processo de permuta de iões; (C) processo de hidrólise (imagem inferior), adaptado de [39, 40] .....	16
<b>Figura 7.</b> (a) Vista em corte transversal de uma estrutura de vidro de silicato. Ligação Si-O, onde cada silício está ligado a um átomo de oxigénio adicional, acima ou abaixo do plano. (b) Estrutura do modelo tridimensional de sílica amorfa onde o ião Na <sup>+</sup> está rodeado por uma rede de átomos de oxigénio e onde cada protão na estrutura amorfa está ligado a um átomo de oxigénio, adaptado de [37]. .....	17
<b>Figura 8.</b> Representação esquemática de um eléctrodo com junção dupla e única, adaptada de [51] .....	22
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática do processo de galvanização, adaptado de [50] .....	24
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática do processo de serigrafia – Técnica serigráfica, adaptado de [50] .....	24
<b>Figura 11.</b> Comparação da imagem obtida por captura de electrões secundários (A) e retro difundidos (B), do nervo ótico [59] .....	28
<b>Figura 12.</b> Representação esquemática da técnica de perfilometria .....	29
<b>Figura 13.</b> Representação ilustrativa do sistema de medição da resistência de folha	31
<b>Figura 14.</b> Representação esquemática do processo de serigrafia, adaptado de [62] ..	33
<b>Figura 15.</b> Impressão por serigrafia.....	34
<b>Figura 16.</b> Representação esquemática do processo de deposição via <i>spray coating</i> , (a) aerógrafo; (b) atomizador .....	35
<b>Figura 17.</b> Eléctrodo de referência Ag/AgCl obtido por eletrodeposição com HCl. (a) Tinta de Ag obtida por serigrafia (b) Tinta de Ag após modificação obtendo-se AgCl .	39
<b>Figura 18.</b> Eléctrodo de referência Ag/AgCl obtido através de solução FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O. (a) Solução de FeCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O com tira de prata mergulhada (b) Tinta de Ag após modificação obtendo-se AgCl .....	40

<b>Figura 19.</b> Eléctrodo de referência de Ag/AgCl obtido por serigrafia, usando tinta de Ag e de AgCl; (a) representação esquemática; (b) foto do eléctrodo de referência obtido .	41
<b>Figura 20.</b> Alteração sofrida pelo eléctrodo de referência, após o contacto prolongado com a solução de KCl 2 mol dm <sup>-3</sup> e 3 mol dm <sup>-3</sup> , respetivamente. ....	46
<b>Figura 21.</b> Imagens de microscopia ótica dos eléctrodos de referência: (a) A_Ag, (b) A1_FeCl <sub>3</sub> , (c) A2_HCl e (d) A3_Ag/AgCl, onde A e D .....	51
<b>Figura 22.</b> Micrografias obtidas por SEM das amostras: (a) A_Ag, (b) A1_FeCl <sub>3</sub> , (c) A2_HCl e (d) A3_Ag/AgCl.....	52
<b>Figura 23.</b> Espectros EDS das amostras: (a) A_Ag, (b) A1_FeCl <sub>3</sub> , (c) A2_HCl e (d) A3_Ag/AgCl. ....	53
<b>Figura 24.</b> Perfis de espessura dos eléctrodos de referência: (a) A_Ag, (b) A1_FeCl <sub>3</sub> , (c) A2_HCl e (d) A3_Ag/AgCl.....	54
<b>Figura 25.</b> Perfis da rugosidade dos eléctrodos de referência: (a) A_Ag, (b) A2_FeCl <sub>3</sub> , (c) A3_HCl e (d) A4_Ag/AgCl.....	55
<b>Figura 26.</b> FTO depositado num substrato de vidro, obtido utilizando o aerógrafo ....	57
<b>Figura 27.</b> Microscopia SEM e espectro EDS do FTO .....	58
<b>Figura 28.</b> Filme de ruténio depositado usando A) atomizador e B) aerógrafo .....	59
<b>Figura 29.</b> Imagens de microscopia ótica do número de camadas depositadas: A) Ru_1C; B) Ru_2C; C) Ru_3C; D) Ru_4C; E) Ru_5C; F) Ru_6C; G) Ru_7C .....	63
<b>Figura 30.</b> Imagens de microscopia ótica obtidas para o eléctrodo Ru_7C: onde 1- 6 representa o número de imersões realizadas .....	64
<b>Figura 31.</b> Micrografias obtidas por SEM e espectro EDS do eléctrodo indicador.....	65
<b>Figura 32.</b> Perfis de espessura dos eléctrodos indicadores: A) Ru_1C; B) Ru_2C; C) Ru_3C; D) Ru_4C; E) Ru_5C; F) Ru_6C; G) Ru_7C .....	66
<b>Figura 33.</b> Perfis de rugosidade dos eléctrodos indicadores: A) Ru_1C; B) Ru_2C; C) Ru_3C; D) Ru_4C; E) Ru_5C; F) Ru_6C; G) Ru_7C .....	67
<b>Figura 34.</b> Medidor de pH combinado desenvolvido.....	69
<b>Figura 35.</b> Eléctrodos desenvolvidos com diferentes geometrias.....	74
<b>Figura 36.</b> Perfis de espessura dos eléctrodos de referência: A <sub>1</sub> e A <sub>2</sub> : A_Ag, B <sub>1</sub> e B <sub>2</sub> : A_FeCl <sub>3</sub> , C <sub>1</sub> e C <sub>2</sub> : A_HCl e D <sub>1</sub> e D <sub>2</sub> A_Ag/AgCl .....	1
<b>Figura 37.</b> Perfis de rugosidade dos eléctrodos de referência: A <sub>1</sub> e A <sub>2</sub> : A_Ag, B <sub>1</sub> e B <sub>2</sub> : A_FeCl <sub>3</sub> , C <sub>1</sub> e C <sub>2</sub> : A_HCl e D <sub>1</sub> e D <sub>2</sub> A_Ag/AgCl .....	2
<b>Figura 38.</b> Perfis de espessura dos eléctrodos indicadores: A <sub>1</sub> e A <sub>2</sub> :Ru_1C; B <sub>1</sub> e B <sub>2</sub> : Ru_2C; C <sub>1</sub> e C <sub>2</sub> : Ru_3C; D <sub>1</sub> e D <sub>2</sub> ) Ru_4C; E <sub>1</sub> e E <sub>2</sub> ) Ru_5C; F <sub>1</sub> e F <sub>2</sub> ) Ru_6C; G <sub>1</sub> e G <sub>2</sub> ) Ru_7C .....	4

**Figura 39.** Perfis de rugosidade dos elétrodos indicadores: A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>:Ru\_1C; B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>: Ru\_2C; C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>: Ru\_3C; D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub>) Ru\_4C; E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>) Ru\_5C; F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub>) Ru\_6C; G<sub>1</sub> e G<sub>2</sub>) Ru\_7C ..... 6

## Índice de tabelas

<b>Tabela 1.</b> Eléttodos mais comuns de segunda classe, <sup>[48]</sup> .....	21
<b>Tabela 2.</b> Designação do número de camadas de tinta Ag impressas.....	38
<b>Tabela 3.</b> Designação dos eléctrodos de referência desenvolvidos e respetivo método de modificação.....	41
<b>Tabela 4.</b> Declives, ordenada na origem e erro médio quadrático, obtido para cada uma das retas obtidas do potencial em função da concentração de iões Cl <sup>-</sup> .....	50
<b>Tabela 5.</b> Designação do número de camadas de RuO <sub>2</sub> depositadas .....	60
<b>Tabela 6.</b> Resistência obtida para os diferentes números de camadas depositadas ..	60
<b>Tabela 7.</b> Resistência medida após o contacto com um meio ácido e outro básico ....	62
<b>Tabela 8.</b> Declive, ordenada na origem e erro médio quadrático, obtidos para cada um dos sensores desenvolvidos .....	72
<b>Tabela 9.</b> Dimensões dos sensores desenvolvidos, onde A <sub>RU</sub> é a área do eléctrodo indicador e A <sub>ER</sub> é a área do eléctrodo de referência .....	74
<b>Tabela 10.</b> Declives, ordenadas na origem e erros quadráticos, obtidas para cada um dos sensores desenvolvidos .....	77

# Notação e glossário

## Lista de símbolos

$\Delta G_r$	Varição da Energia de Gibbs de reação
$\Delta G_r^0$	Varição da Energia de Gibbs de reação padrão
$\Delta G$	Energia de Gibbs
$n$	Quantidade de elétrons transferidos
$F$	Constante de Faraday
$R$	Constante universal dos gases
$E$	Potencial
$E_{célula}^0$	Potencial padrão da célula
$E_{célula}$	Potencial da célula
$T$	Temperatura
$Q$	Coeficiente de reação
$pH^0$	pH ao qual a diferença de potencial medida é zero
$\lambda$	Comprimento de onda
$d$	Distância interplanar
$\theta$	Ângulo de incidência
$R$	Resistência
$L$	Comprimento
$\rho$	Resistividade
$\tau$	Espessura
$A$	Área transversal

## Lista de siglas

CeNTI	Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
CTIC	Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology, USA</i>
BDH	<i>British Drug Houses</i>
CBD	Deposição por banho químico
XRD	Difração de Raios-X
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
FTIR	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
LVDT	<i>Linear Variable Differential Transformer</i>
CV	Voltametria cíclica
MOS	Óxido metálico semiconductor
PET	Politereftalato de etileno
MO	Microscópio ótico
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor

# Prefácio

## Entidade acolhedora e apresentação do projeto

O trabalho desenvolvido nesta tese foi realizado no CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, em Vila Nova de Famalicão.



Figura 1. Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, CeNTI.

O CeNTI é um centro de investigação privado, sem fins lucrativos, fundado em 2006, cujos membros associados fundadores são CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal), Universidades do Minho, do Porto e de Aveiro e pelo CTIC (Centro Tecnológico das Indústrias do Couro). A sua principal missão é o desenvolvimento de novos materiais, de modo a contribuir para a criação de produtos inovadores.

Esta instituição dispõe de uma equipa de trabalho multidisciplinar, composta por investigadores e técnicos com formação avançada nas mais variadas áreas de conhecimento, das engenharias (química, polímeros, biológica, materiais, eletrotécnica, biotecnologia, etc.) às ciências (química e física).

As competências técnicas e tecnológicas permitem ao CeNTI ser um centro de I&D aplicado e de desenvolvimento de materiais e dispositivos inovadores à escala semi-industrial, com enfoque em eletrónica (orgânica e embebida), polímeros (fibras e revestimentos), materiais funcionais (nanomateriais e processos) e simulação numérica de sistemas (edifícios e materiais).

O CeNTI é membro ativo de várias associações nacionais e europeias, como por exemplo, a *Organic Electronics Association (OE-A)*, a *Energy Efficient Buildings*

*European Initiative (E2B), a Mobility Cluster Portugal, a Fashion Cluster Portugal, a Health Cluster Portugal e a PAIC - Portuguese Aerospace and Industry Consortium.*

## Objetivos deste trabalho

Com o trabalho desenvolvido e apresentado nesta tese de Mestrado pretendeu-se desenvolver um sensor de pH baseado em filmes finos, que apresentasse dimensões reduzidas e flexibilidade. Atualmente os dispositivos de medição do pH não apresentam dimensões reduzidas e o seu custo é elevado. Assim, pretende-se ultrapassar estas limitações e responder às exigências do mercado criando um sensor de baixo custo, com tempo de vida longo e elevado desempenho.

Para tal, foi preciso analisar o comportamento de diferentes elétrodos de referência e indicadores, de modo a dar resposta a este objetivo.

## Organização deste trabalho

O presente relatório está organizada em 9 capítulos.

No capítulo 1 apresenta-se uma breve introdução acerca da medição do pH, nomeadamente a sua evolução até aos dias de hoje. Faz-se ainda uma pequena abordagem aos filmes finos, introduzindo-se os dois óxidos metálicos que foram estudados como possíveis elétrodos indicadores na forma de filme fino.

No capítulo 2 são descritas de forma breve as diferentes técnicas de caracterização morfológica e eletroquímica utilizadas para a caracterização dos elétrodos desenvolvidos.

No capítulo 3 descreve-se de forma resumida as técnicas utilizadas para o fabrico dos elétrodos.

No capítulo 4 apresentam-se os reagentes, solventes e procedimentos utilizados.

Nos capítulos 5 e 6 apresentam-se os resultados e a sua discussão referentes aos elétrodos desenvolvidos.

No capítulo 7 apresenta-se os resultados da combinação dos dois elétrodos no mesmo substrato, funcionando como um sensor de pH combinado.

No capítulo 8 encontram-se as conclusões gerais de todo o trabalho desenvolvido.

Por último no capítulo 9 enumeram-se as referências bibliográficas utilizadas no âmbito deste trabalho.



# 1. Introdução

A crescente necessidade de incorporação de sistemas de sensorização em produtos do dia-a-dia obriga a alterações drásticas das suas propriedades mecânicas e das suas dimensões, de modo a poderem ser aplicados em equipamentos ou produtos sem provocar uma alteração estética ou da sua funcionalidade.

O pH é um fator crítico em muitos processos da natureza, sendo essencial para os organismos vivos que o pH dos seus fluidos biológicos seja mantido dentro de um intervalo reduzido. Um outro exemplo da sua importância são as águas das piscinas que são desinfetadas usando um composto de cloro. Para se obter uma eficácia ótima do cloro garantindo, simultaneamente, que não ocorre irritação ocular para os utilizadores, é necessário manter um intervalo de pH específico [1].

Com a rápida evolução tecnológica, os sistemas de medição de pH actuais exibem um menor tamanho e fornecem medições de pH confiáveis e precisas. A técnica mais usual para medir o pH baseia-se na utilização de eléctrodos de vidro, seletivos ao ião de hidrogénio. Os eléctrodos de vidro são utilizados para as medições de pH devido à sua boa resposta Nernstiniana, à baixa sensibilidade para as espécies interferentes e estabilidade a longo prazo [2]. Nos dias de hoje, os eléctrodos de vidro existem sob a forma compacta de um eléctrodo combinado, sendo constituído por um eléctrodo indicador e um eléctrodo de referência. Embora, como já referido, este eléctrodo apresente vantagens, apresenta também determinadas desvantagens tais como, fragilidade mecânica, dificuldades de miniaturização e custo elevado [2].

Assim, a investigação de novos materiais para aplicação em sensores tem sido alvo de grande atenção nos últimos anos. Apesar de já existirem muitos dispositivos disponíveis comercialmente, por vezes, não só devido ao elevado custo de produção, mas também a uma crescente exigência das características que estes devem apresentar, nomeadamente dimensões reduzidas, elevado desempenho, flexibilidade, entre outras, é necessário procurar novos materiais e novas formas de produção que possibilitem reduzir os custos e melhorar o seu desempenho.

No que diz respeito aos sensores de pH, têm-se vindo a verificar contínuos avanços nos últimos anos, contudo, continua a ser fundamental compreender melhor os métodos de produção dos materiais e os mecanismos que regulam a sensibilidade e estabilidade destes sensores, de modo a ser possível dar resposta à optimização de parâmetros que ainda não satisfazem as exigências do mercado.

Neste contexto, micro-sensores potenciométricos oferecem muitas vantagens sobre os sensores convencionais, em termos de simplicidade, limite de deteção, especificidade, sensibilidade, fiabilidade, capacidade de reutilização, estabilidade. Assim, o desenvolvimento de tais dispositivos para fins analíticos tem atraído um grande interesse nos últimos anos [3].

Com todas as características acima referidas em mente, uma série de autores propuseram o uso de elétrodos compostos por óxidos metálicos para medições de pH. Diferentes óxidos têm sido usados para este propósito, tais como:  $\text{PtO}_2$  [4],  $\text{IrO}_2$  [4, 5],  $\text{RuO}_2$  [4, 6],  $\text{TiO}_2$  [4],  $\text{SnO}_2/\text{F}$  [7], e  $\text{PbO}_2$  [8]. De entre os óxidos inumerados os mais promissores são o dióxido de estanho dopado com flúor ( $\text{SnO}_2 / \text{F}$  - FTO), e o óxido de ruténio (IV) também conhecido como dióxido de ruténio ( $\text{RuO}_2$ ), devido à sua estabilidade química e elevada resistência termica e permitindo uma rápida resposta do elétrodo [2].

Estes materiais têm sido produzidos sob diversas formas e através de diferentes métodos, como: sol – gel [9], pulverização catódica por magnetron [10, 11], serigrafia [12], pulverização com pirólise [13, 14] ou deposição por banho químico [15]. As características dos dispositivos estão dependentes das técnicas usadas na sua produção.

# 1.1 Medição do pH

## 1.1.1 Retrospectiva da história da medição do pH

Cavendish, em 1766, fez referência à descoberta do hidrogénio designando-o de “ar inflamável”, e em 1776, Lavoisier atribuiu-lhe o nome de hidrogénio [16]. Segundo Slyke, os primeiros avanços na história das reações ácido – base ocorreram no ano de 1831 [17]. Svante Arrhenius, em 1884, utilizou os termos ácido e base, considerando que um ácido era uma substância que aumentava a concentração de iões de hidrogénio quando dissolvido em água, e por outro lado, uma base era uma substância que quando dissolvida em água aumentava a concentração de iões hidroxilo [18].

Walther Nernst, em 1888, formulou o conceito do produto de solubilidade, numa solução saturada de eletrólitos, como um produto da concentração dos iões presentes na mesma. Derivou também a sua famosa equação de ligação entre o equilíbrio químico e força motriz que dá origem ao potencial de uma célula galvânica [19]

O elétrodo de hidrogénio foi descoberto em 1893, por LeBlanc, quando descobriu que se uma corrente de hidrogénio flui sobre a superfície de um elétrodo de platina revestido com platina, este comporta-se como um elétrodo de hidrogénio [20].

Sørensen, em 1909, introduziu a escala de pH e desenvolveu um significado do termo pH em reações enzimáticas e os princípios e técnicas da determinação colorimétrica do pH [17, 21]. Sørensen utilizou um elétrodo de hidrogénio em conjugação com um elétrodo de referência de calomelanos para determinar o pH de uma solução por um método eletrométrico [20].

O primeiro elétrodo a substituir o elétrodo de hidrogénio para medições de pH foi o de vidro [20]. Este foi introduzido por Duncan Arthur McInnes e Malcolm Dole em 1930. É constituído por um elétrodo interno imerso num eletrólito separado da solução teste por uma fina membrana de vidro seletiva aos iões de hidrogénio [22].

A possibilidade de utilizar tal elétrodo tinha sido sugerida por Fritz Haber e Zygmunt Klemensiewicz em 1909 (Figura 2), que após seguirem os estudos de Cremer (1906), constataram que a diferença de potencial entre as soluções variava com a variação da concentração de iões de hidrogénio, semelhante à mudança que ocorria no elétrodo de hidrogénio em soluções com diferentes pHs. Estas medições de diferença de potencial foram realizadas com um elétrodo de calomelanos, tendo os

autores sugerido a hipótese de substituir o eletrodo de hidrogénio por um eletrodo de vidro de vidro [20].

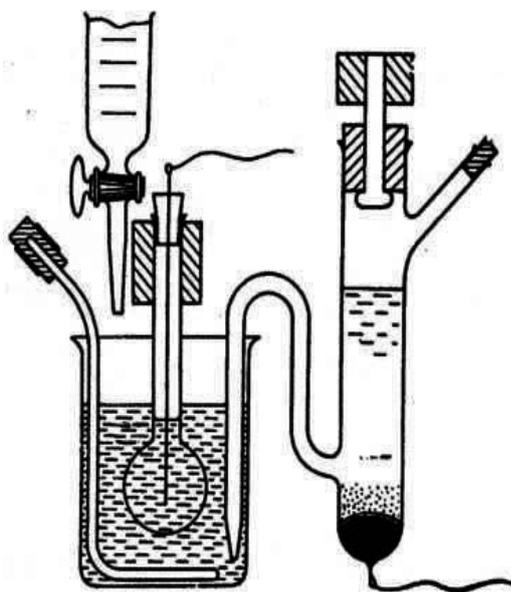


Figura 2. Representação do sistema de medição de Haber e Klemensiewicz, em 1909, [20]

Contudo, descobriram que nem todo o tipo de vidro podia ser utilizado na construção do eletrodo de vidro, uma vez que, na maioria dos vidros testados, o potencial era afetado por outros iões para além do de hidrogénio. A elevada resistência interna das membranas de vidro também foi uma limitação à sua utilização [20, 22].

Perto de 1920, Dole e McInnes descobriram um vidro para a construção da membrana com características de resposta superiores aos que tinham sido testados anteriormente, embora a medição ainda estivesse sujeita a erros em soluções muito alcalinas [22]. Até aos dias de hoje, houve uma enorme evolução nos sistemas de medição de pH. Atualmente são mais fáceis de manusear e as leituras tornaram-se mais rápidas e exatas.

O termo eletrodo pode ser visto de duas formas, quer como o condutor de eletrões ligado a condutores exteriores, ou como uma semi célula entre um condutor de eletrões, e, pelo menos, um condutor iónico [23].

A semi célula, isto é, o eletrodo, pode ter uma estrutura bastante complicada, podendo, na sua forma mais simples, surgir como um metal puro em contacto com uma solução de eletrólito que contém os seus próprios iões. No entanto, o condutor eletrónico pode também ser uma liga (ex: amálgama), carbono (grafite, carbono vítreo), um semicondutor (ex. silício dopado) e óxidos metálicos (ex. titânio revestido

com dióxido de ruténio) [23]. O elétrodo é composto por duas ou mais fases condutoras eletricamente ligadas em série, entre as quais portadores de carga (iões ou eletrões) podem ser permutados [23].

### 1.1.2 Escala de pH

Uma dificuldade em descrever quantitativamente as concentrações de ácidos e bases deriva do facto de a concentração de  $H_{(aq)}^+$  poder variar em muitas ordens de grandeza. Em algumas soluções pode ser maior do que  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , e em outras menor do que  $10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ . Para evitar trabalhar com uma gama extensa de valores, recorre-se ao uso de uma escala logarítmica, condensando assim os valores em um intervalo menor e mais conveniente. A molaridade do ião de hidrogénio é normalmente indicada sob a forma do pH das soluções [24]:

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

O sinal negativo na definição do pH significa que quanto maior a concentração molar de  $H_{(aq)}^+$  menor será o pH. Por exemplo, o pH da água pura, na qual a molaridade do  $H_{(aq)}^+$  é  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , é igual a 7 [24].

Para converter o pH para a molaridade de  $H_{(aq)}^+$  revertemos o sinal do pH e fazemos o seu antilogaritmo [24]:

$$[H_{(aq)}^+] = 10^{-pH} \quad (2)$$

### 1.1.3 Medição do pH

É possível estimar o pH de uma solução aquosa de forma rápida usando um papel indicador universal (Figura 3 (a)), que muda de cor consoante o valor do pH. Contudo, para medidas mais precisas é necessário um instrumento de medição fiável, sendo para isso usado um medidor de pH (Figura 3 (b)). O medidor é calibrado com uma solução tampão de pH conhecido e o potencial medido na célula é automaticamente convertido no pH da solução [24].

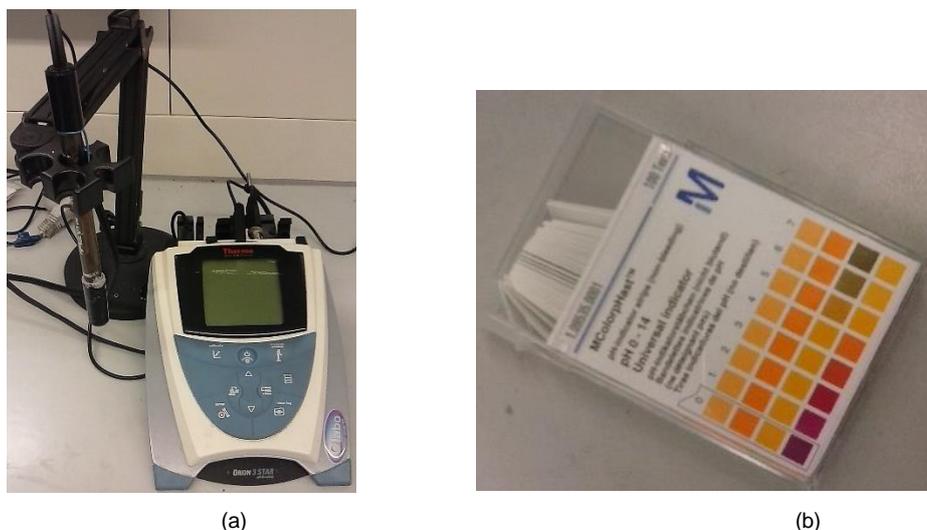


Figura 3. Instrumentos de medição de pH, CeNTI. (a) Tiras de papel indicador universal; (b) Medidor de bancada comercial

A técnica baseada na medição do potencial das células eletroquímicas é designada de potenciometria podendo a diferença de potencial gerada ser calculada pela equação de Nernst.

Nos procedimentos de calibração a situação ideal é aquela em que a composição do padrão de calibração (solução tampão) é idêntica ao da solução de teste cujo pH vai ser medido. Esta situação ideal raramente ocorre e como consequência erros podem ser introduzidos nos resultados da medição do pH da solução de teste. Isto provém do facto da magnitude do potencial de junção líquida depender da composição da solução em que o eléctrodo de pH é imerso. Quando a solução de teste tem uma força iónica que é razoavelmente semelhante à das soluções tampão, é improvável que o erro seja grande, no entanto, este erro pode ter uma maior magnitude no caso de a solução teste apresentar uma força iónica sensivelmente superior ou inferior, em comparação com a da solução tampão [27].

Existe no mercado um grande número de fornecedores de soluções tampão-padrão (standard buffer) previamente preparadas, com valores de pH documentados. Estas soluções prontas a usar geralmente cobrem a gama de pH nominal de 2 a 10, em que cada solução tem um valor de pH específico a dada temperatura e uma incerteza tipicamente de  $\pm 0,01$  ou  $\pm 0,02$  por unidade de pH [27].

Os valores de pH podem ser referidos como sendo “*traceable to NIST*”, caso em que o valor de pH terá sido estabelecido por comparação com as soluções preparadas a partir de materiais de referência padrão certificados pelo *National Institute of Standards and Technology, USA*. Certas soluções largamente utilizadas, por exemplo as de valor de pH nominal 4,7 e 10 estão disponíveis como soluções coloridas para facilitar a sua identificação [27].

Um número de soluções tampão com diferentes incertezas está disponível no mercado de soluções tampão concentradas (desde 0,0025 do *National Institute for Standards and Technology Standard Reference Materials - NIST SRMs* - até 0,025 da *British Drug Houses (BDH)*, por exemplo). As incertezas dos equipamentos de medição também são diferentes (a partir de 0,1 mV para o Radiometer PHM-24 pH/ion, até 1 mV para o Metrohm 744, por exemplo) [28].

### 1.1.4 Equação de Nernst e o pH

Segundo o autor Peter W. Atkins [24], no equilíbrio uma célula eletroquímica gera uma diferença de potencial nula entre os seus elétrodos. Para entendermos este comportamento quantitativamente, é necessário entender como o potencial da célula eletroquímica varia com a composição da mesma.

O potencial da célula eletroquímica é proporcional à energia de Gibbs de reação (eq. 3):

$$\Delta G = -nFE \quad (3)$$

Onde  $F$  é a constante de Faraday (96485,3 C mol<sup>-1</sup>),  $n$  representa a quantidade de eletrões transferidos, e  $E$  é a diferença de potencial, mudando à medida que a reação se processa.

Na verdade,  $\Delta G$  varia com a composição segundo a equação 4:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad (4)$$

Onde  $Q$  é o coeficiente de reação:

$$Q = \frac{\textit{atividade dos produtos}}{\textit{atividade dos reagentes}} \quad (5)$$

Como  $\Delta G_r = -nFE$  e  $\Delta G_r^0 = -nFE^0$  conclui-se que:

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$$

Dividindo tudo por  $-nF$ , chega-se à equação de Nernst (eq 6):

$$E_{\textit{célula}} = E_{\textit{célula}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6a)$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases (8,315 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>), e  $T$  é a temperatura.

A 298,15 K,  $\frac{RT}{F} = 0,025693 \text{ V}$ , surgindo a equação de Nernst na forma:

$$E_{célula} = E_{célula}^0 - \frac{0,025693 V}{n} \ln Q \quad (6b)$$

É conveniente, às vezes, aplicar a essa equação logaritmos de base 10. Para isso, utiliza-se a relação:

$$\ln x = \ln 10 \times \log x = 2,303 \log x \quad (6c)$$

A 298,15 K o potencial da célula (expresso em volts) pode ser calculado como:

$$E_{célula} = E_{célula}^0 - \frac{RT \ln 10}{nF} \log Q = E_{célula}^0 - \frac{0,05917 V}{n} \log Q \quad (6d)$$

## 1.2 Eléctrodo de pH

O sensor eletroquímico mais conhecido e mais utilizado é o eléctrodo de pH usando uma membrana de vidro, que por simplificação de linguagem é normalmente designado de eléctrodo de vidro. A membrana é sensível ao ião de hidrogénio, formando uma barreira para outros iões interferentes [31].

O eléctrodo de vidro encontra-se esquematizado na Figura 4, sendo constituído por um tubo de vidro de alta resistência que termina no fundo de uma ampola de vidro com paredes finas, contendo uma solução de eletrólito (cloreto de hidrogénio, 0,1 M) com uma atividade de iões  $H^+_{(aq)}$  constante. Um eléctrodo de referência de prata (Ag) revestido com cloreto de prata (AgCl) que possui um potencial de eléctrodo definido permanece imerso na solução. A ligação eléctrica é feita com este eléctrodo através de um fio que passa através do tubo de vidro [32].

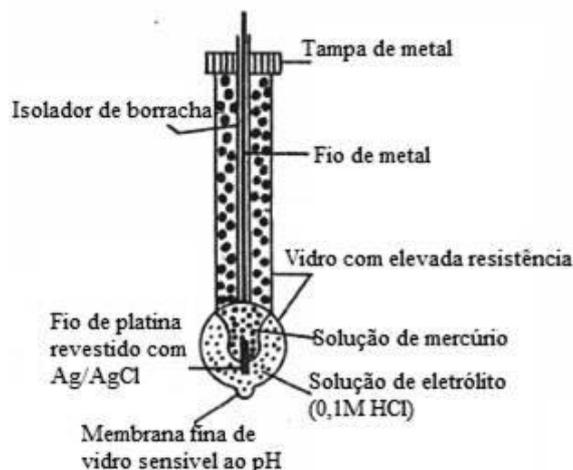


Figura 4. Eléctrodo de vidro, adaptado de [32]

### 1.2.1 Eléctrodo de vidro combinado

O eléctrodo combinado é um eléctrodo compacto no qual o eléctrodo de vidro e um eléctrodo de referência (Ag / AgCl ou de calomelanos) coexistem no mesmo corpo. Estes eléctrodos contêm uma abertura lateral utilizada para a introdução da solução de eletrólito, e a junção fecha o circuito iónico colocando o eletrólito externo (inerte ao pH) em contacto com a solução cujo pH se pretende determinar [21].

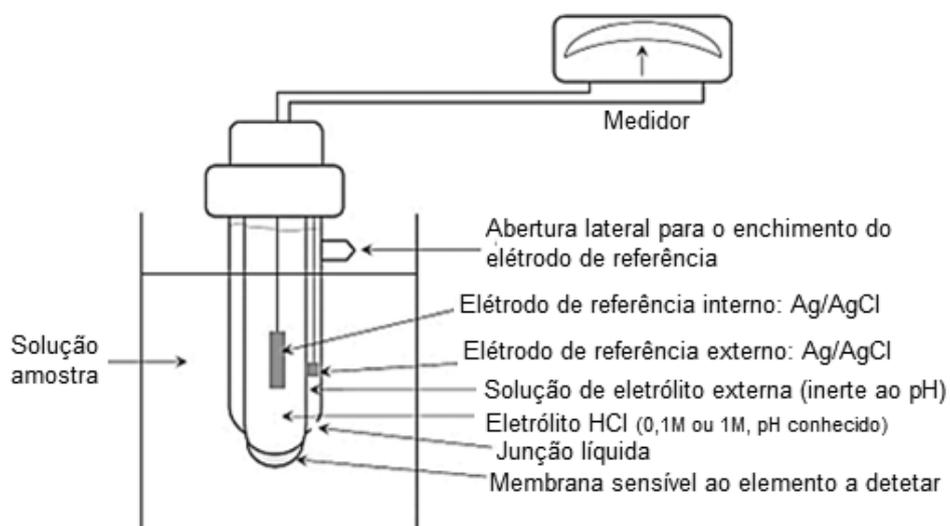


Figura 5. Eléctrodo de vidro combinado, adaptado de [21]

Este elétrodo combinado é mais adequado nas aplicações de laboratório, sendo mais fácil de manusear que um par de eléttodos separados [33].

As vantagens do elétrodo de vidro são a sua rápida resposta, e o facto de não ser afetado pela presença de agentes oxidantes ou redutores, gases dissolvidos e concentrações moderadas de alguns sais, à exceção de sais de sódio. As principais desvantagens passam pela sua fragilidade, pequenas imperfeições no bolbo de vidro, e a presença de agentes dihidratados, coloides e depósitos à superfície que pode levar a interferências nas medições [34].

### 1.2.1.1 Junção líquida

O contacto entre a solução de eletrólito de enchimento do elétrodo de referência e a amostra forma uma junção líquida, resultando no desenvolvimento de um potencial de junção que depende da composição dos dois eletrólitos [35].

O potencial de junção pode ser minimizado através do enchimento do elétrodo de referência com um eletrólito com elevadas concentrações de catião e anião com difusividades comparáveis. Para eléttodos de referência de Ag/AgCl e calomelanos, utiliza-se normalmente como eletrólito de enchimento uma solução de cloreto de potássio (KCl), com concentração a partir de 3 mol L<sup>-1</sup>, uma vez que, os coeficientes de difusão dos dois iões são aproximadamente iguais [35].

### 1.2.2 Membrana seletiva de vidro

A composição da membrana de vidro é um parâmetro crítico, dado que, as mais pequenas alterações na sua composição podem originar grandes modificações na seletividade do elétrodo. O primeiro vidro utilizado na preparação de eléttodos foi o Corning 015, obtido durante o período de 1928-1929 através do trabalho de Hughes, Elder, MacInnes e Dole. Apresentava uma composição aproximada de 72 mol % SiO<sub>2</sub>, 6 mol % CaO e 22 mol % Na<sub>2</sub>O. Estes eléttodos de vidro exibem uma resposta de Nernst para iões H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> até valores de pH 11-12. [36-38].

Um vidro com composição 14,3 mol %  $\text{LiO}_2$ , 7 mol %  $\text{BaO}$  e 68,7 mol %  $\text{SiO}_2$  foi considerado mais adequado para ser utilizado como membrana seletiva no eletrodo de vidro [38].

Na figura 6 encontra-se representada uma representação esquemática da membrana de vidro e das trocas iónicas nela ocorridas.

Quando a membrana de vidro está em contacto com uma solução aquosa, as moléculas de água alcançam o vidro e afetam as ligações  $\text{Si-O}$  e  $\text{O-M}$  dos fragmentos de  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  e  $\equiv\text{Si-O-M}\equiv$ . Os átomos de hidrogénio substituem parcialmente os átomos de silício e metais gerando grupos  $\equiv\text{Si-O-H}$ . Estes grupos, por sua vez, sofrem por um processo de hidrólise, o que resulta na formação de grupos  $\equiv\text{Si-O-}$  e iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  na solução (ver Figura 6 (b)). Estes dois processos são reversíveis e regulam a resposta do eletrodo de vidro ao pH [39].

Os respetivos sítios de troca iónica no vidro são representados pelos grupos  $(\text{SiO}_{3/2})\text{O}^-$ , os produtos da dissociação parcial dos grupos  $\equiv\text{Si-O-H}$  e  $\equiv\text{Si-O-M}$ . A ligação  $\equiv\text{Si-O-H}$  é muito mais covalente do que a ligação  $\equiv\text{Si-O-M}$ , o que leva a que os átomos de hidrogénio sejam fortemente atraídos pela fase de vidro [39].

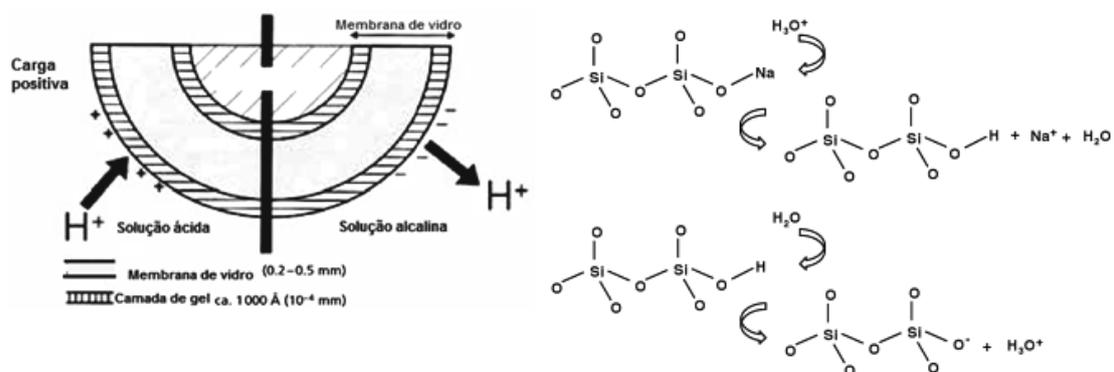


Figura 6. Representação esquemática (A) da membrana de vidro e (B) processo de permuta de iões; (C) processo de hidrólise (imagem inferior), adaptado de [39, 40].

Cada uma das superfícies da membrana de vidro desenvolve uma estrutura de vidro hidratado constituída por uma rede de átomos de oxigénio mantidos unidos numa rede irregular e tridimensional de átomos de silício (Figura 7) [36].



dimensões, podendo ser desenvolvido camada a camada (*layer-by-layer*). A espessura obtida, tipicamente, situa-se na casa das poucas dezenas de microns [41] (muitas vezes, considera-se que filmes finos apresentam espessuras inferiores a 1  $\mu\text{m}$  [42]).

Os filmes finos desempenham um papel cada vez mais importante no estado da arte dos sensores de pH, tanto aplicados como materiais funcionais e/ou materiais estruturais. Sensores baseados em filmes finos permitem alcançar um *design* flexível, oferecendo uma ampla gama de materiais com parâmetros bem controlados, originando deste modo dispositivos de baixo custo e de possível produção em massa. São pequenos, robustos, com uma boa reprodutibilidade e requerem um tratamento mínimo. O baixo custo destes sensores permite produzir sensores descartáveis que são largamente usados em análises bioquímicas como biossensores [43].

Do conjunto de materiais passíveis de ser utilizados, os óxidos metálicos apresentam diversas características atraentes, incluindo insolubilidade, estabilidade, resistência mecânica, tecnologia de fabrico e atividades catalíticas [44].

### 1.3.1.1 Filmes finos de dióxido de estanho dopados com flúor - (FTO)

Filmes finos de dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) estão na categoria de óxidos transparente e condutores. Apesar da investigação sobre o óxido de estanho ter tido início em 1930, investigações para melhorar o seu desempenho e a sua área de aplicações têm vindo a ser feitas até à data [44].

A sensibilidade deste material é excelente o que tem motivado a pesquisa na área de sensores baseados em  $\text{SnO}_2$ . Um dos precursores deste material é o cloreto de estanho (II) ( $\text{SnCl}_2$ ), contudo, o trabalho sobre este material a partir deste precursor é muito escasso. A vantagem de se usar  $\text{SnCl}_2$  como precursor provém do seu baixo custo [44].

Foram desenvolvidos por alguns autores estudos direcionados para a dopagem destes filmes com flúor, os quais mostraram um aumento tanto das suas propriedades elétricas como óticas [44, 45]. A dopagem com flúor –  $\text{SnO}_2 / \text{F}$  – é conseguida usando fluoreto de amónio.

### 1.3.1.2 Filmes de óxido de rutênio (IV)

Alguns autores descrevem o óxido de rutênio (IV) ( $\text{RuO}_2$ ), em particular, como um dos candidatos mais conhecidos entre os vários óxidos metálicos para a medição do pH, pelas razões mencionadas anteriormente [9, 11].

Filmes finos de óxido de rutênio podem ser obtidos usando várias técnicas, incluindo sol-gel, pulverização com pirólise, pulverização catódica por magnetron e eletrodeposição [9, 15].

Trabalhos desenvolvidos utilizam o cloreto de rutênio (III) hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) como agente precursor para a obtenção do  $\text{RuO}_2$  [46], contudo também para este material os trabalhos desenvolvidos são escassos, sendo por isso necessário estudar com mais detalhes os possíveis métodos de obtenção deste filme.

### 1.3.2 Eléctrodo de referência

Na história da eletroquímica, o eléctrodo de referência ocupa um papel fundamental, permitindo o controlo do potencial de um eléctrodo indicador ou a medição do potencial de um eléctrodo indicador relativamente ao eléctrodo de referência [23].

Para se obter resultados corretos, o eléctrodo de referência deve ser reversível, e o seu potencial deve manter-se constante durante a medição. Teoricamente, um eléctrodo num estado de equilíbrio pode ser usado como um eléctrodo de referência, desde que as suas propriedades termodinâmicas sejam conhecidas. Uma vez que, alguns eléctrodos são mais reversíveis e mais fáceis de produzir do que os outros, estes são considerados como mais adequados para serem empregues como eléctrodo de referência [47].

Newman [47] considera que um eléctrodo de referência ideal deve ser reversível e reprodutível, isto é, as espécies que conseguem transpor a fronteira da fase do eléctrodo de referência devem existir em equilíbrio em ambas as fases da semi-célula, e este equilíbrio não deve ser perturbado durante a medição. No entanto, não existe um eléctrodo ideal ou com um potencial de equilíbrio completamente reversível.

O eléctrodo de referência a utilizar deve apresentar um desvio em relação ao caso ideal pequeno o suficiente para atender ao próprio trabalho experimental. Como todos os sistemas de medição são operados por sistemas eletrónicos que requerem energia, uma certa quantidade de corrente, embora muito pequena, pode fluir através da célula. Esta corrente provoca uma reacção no eléctrodo de referência e consequentemente, perturba o estado de equilíbrio.

Existe ainda uma segunda fonte de erro que pode surgir a partir das junções líquidas. Se existir uma junção líquida no interior da célula, o potencial medido irá incluir os potenciais da junção líquida. Uma célula sem junção líquida significa que a solução no interior da célula é homogénea.

O potencial da junção líquida é estabelecido pelos gradientes de atividade das espécies através da célula, e diminui à medida que a diferença entre as soluções ao longo da junção diminuem [47].

Uma terceira fonte de erro é atribuída às impurezas que, quando existentes, podem afetar o potencial de equilíbrio do eléctrodo. As impurezas dentro do eléctrodo podem alterar a atividade deste, reagir com o eletrólito ou com o eléctrodo. Podem ainda reagir com o material do eléctrodo, perturbando o equilíbrio deste o que consequentemente provoca a um deslocamento no potencial.

O eléctrodo padrão de hidrogénio é universalmente adotado como o eléctrodo de referência padrão primário com o qual todos os outros eléctrodos são comparados. Por definição, o potencial deste eléctrodo é 0 V, ou seja, é o zero na escala de potencial na eletroquímica [48].

Embora este eléctrodo seja reprodutível, apresenta também muitas desvantagens, como requerer o uso de um gás,  $H_2$ , é difícil de configurar e de transportar, requer um volume considerável de solução de teste, e o seu potencial é alterado pela alteração da pressão do  $H_2$  gasoso. Assim, outros eléctrodos de referência foram desenvolvidos [49]. Myrdal [48] faz referência a três categorias principais para a classificação destes eléctrodos:

- Eléctrodos de primeira espécie: eléctrodo de metal onde o equilíbrio termodinâmico é estabelecido entre os átomos metálicos e os catiões em solução. Um exemplo é o eléctrodo de referência de cobre / sulfato de cobre ( $Cu (s) / CuSO_4 (aq)$ ).

- Eléctrodos de segunda espécie: consiste em um metal revestido por um sal pouco solúvel, ou por um complexo deste metal imerso numa solução que contém o ião que forma o sal ou o complexo. Duas interfaces são criadas e o equilíbrio é estabelecido entre o metal e o seu catião no sal pouco solúvel e entre o anião deste sal e anião em solução. O eléctrodo de prata / cloreto de prata ( $Ag (s) / AgCl (s) / KCl (aq)$ ) e o eléctrodo saturado de calomelanos ( $Hg (l) / Hg_2Cl_2 (s) / KCl sat$ ) são exemplos deste tipo de eléctrodos.

Estes são normalmente mais fiáveis e são os mais aplicados. Na Tabela 1 faz-se referência ao metal e respetivo sal de revestimento, e ainda à solução de enchimento, para os dois eléctrodos mencionados para esta classe.

Neste trabalho foi desenvolvido como eléctrodo de referência um filme de Ag/AgCl.

Tabela 1. Eléctrodos mais comuns de segunda classe, [48]

<b>Eléctrodo</b>	<b>Metal</b>	<b>Sal pouco solúvel</b>	<b>Solução</b>
<b>Calomelanos</b>	Mercúrio (Hg)	$Hg_2Cl_2$	KCl
<b>Prata / cloreto de prata</b>	Prata (Ag)	AgCl	KCl

- Eléttodos de oxidação / redução: Consistem em um metal inerte, usualmente platina, imerso numa solução com duas formas de oxidação solúveis de uma substância, por exemplo,  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ . O metal apenas atua como um meio para a transferência de elétrões entre as duas formas iónicas. Este tipo de eléctrodo difere dos eléctrodos de primeira classe pelo facto de ambos os estados de oxidação estarem presentes na solução ao mesmo tempo, enquanto que, nos de primeira classe, um dos estados de oxidação corresponde ao material de eléctrodo.

### 1.3.2.1 Eléttrodo de referência de Ag/AgCl

O eléctrodo de referência de Ag / AgCl é de fácil construção e manuseamento. Consiste num fio de prata recoberto com cloreto de prata, imerso diretamente (Ag / AgCl junção simples) ou em contacto através de uma junção (Ag / AgCl junção dupla), numa solução de eletrólito rica em iões cloreto, tal como KCl, confinados num tubo de vidro e separados da solução de teste através de uma membrana e de uma ponte salina (ver Figura 8). Nestes eléctrodos a dissolução do AgCl e a efusão da solução interna de enchimento representam um problema para a sua estabilidade e precisão [50].

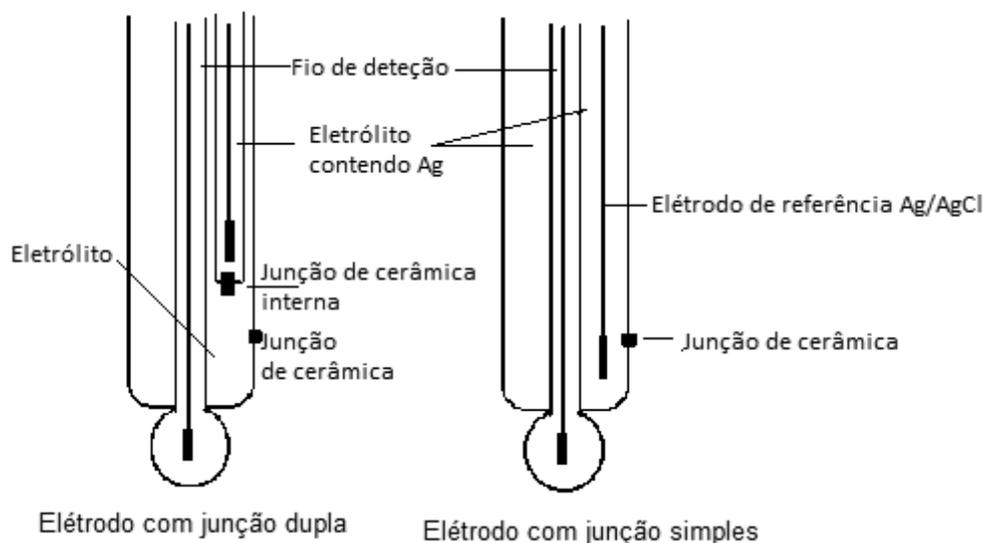
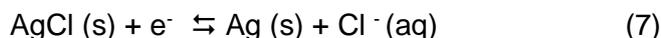


Figura 8. Representação esquemática de um eléctrodo com junção dupla e única, adaptada de [51]

O eléctrodo de referência pode dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos pequenas quantidades de iões cloreto na solução amostra. Este tipo de eléctrodos pode ser utilizado a temperaturas superiores a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  [35, 47].

A resposta do potencial deste elétrodo de referência é controlada pelo seguinte equilíbrio químico [50]:



De acordo a reação descrita na equação 7, a atividade do ião cloreto, a qual se relaciona com a sua concentração, tem um impacto significativo sobre o potencial do elétrodo [50].

A equação de Nernst associada a este elétrodo pode ser expressa como:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{AgCl}} a_{\text{Cl}^-}} \quad (8)$$

Como a prata e o cloreto de prata se encontram na mesma fase na solução, as suas atividades são iguais,  $a_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}} = 1$ . Assim, o potencial é dependente somente da atividade de iões cloreto na solução que contacta com o elétrodo. O potencial de redução  $E^0$  é 0,197 V a 25 °C, considerando como eletrólito uma solução saturada de KCl [52, 53].

### 1.3.2.2 Elétrodo de referência miniaturizado

Shinwari [50] faz referência a várias implicações que devem ser tidas em conta na miniaturização e micro-produção de elérodos de referência. Muitos problemas são enfrentados durante a miniaturização, mais notavelmente a criação de um reservatório apropriado para conter a solução de eletrólito, oscilações no potencial medido e a exposição à solução teste.

Shinwari descreve ainda certos fatores necessários a ter em consideração na construção de tais elérodos, nomeadamente [50]:

1. Os elérodos de referência devem ser capazes de suportar densidades de corrente alta, isto é, serem não-polarizáveis (difícil de ocorrer mudanças no potencial do elétrodo);
2. Os potenciais dos elérodos devem ser reproduzíveis;
3. Os desvios do potencial do elétrodo, devido a fatores como a degradação da solução de enchimento, devem ser minimizados;

No seu artigo Shinwari sugere alguns métodos para se desenvolver um eletrodo de referência miniaturizado:

1. Galvanização: O substrato é tratado eletroquimicamente num banho contendo cátions do metal a ser depositado (Figura 9). Esta técnica permite obter espessuras elevadas.

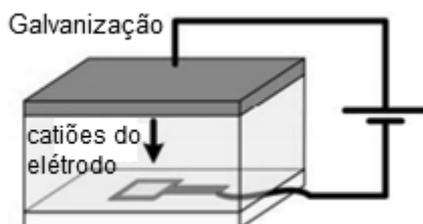


Figura 9. Representação esquemática do processo de galvanização, adaptado de [50]

2. Serigrafia: é uma técnica de impressão onde uma tinta contendo o elemento metálico pretendido é pressionada na superfície do substrato, usando para isso uma malha onde é depositada a tinta que vai ser depois estampada no substrato deixando impresso o desenho desejado (ver Figura 10). Permite obter uma maior espessura do material do eletrodo.

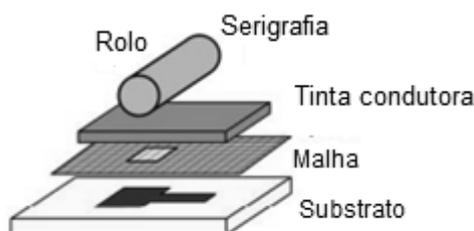


Figura 10. Representação esquemática do processo de serigrafia – Técnica serigráfica, adaptado de [50]

Após a deposição da base, geralmente é necessário uma etapa de ativação para criar o material de referência. No caso do eletrodo de Ag / AgCl, uma camada de prata deve ser oxidada na presença de íons cloreto para produzir o revestimento de cloreto de prata. Existem diversas técnicas de ativação [50]:

1. Deposição direta da mistura: No caso da serigrafia, uma tinta do composto é depositada diretamente sobre o substrato.

2. Reação redox: Uma reação química espontânea envolvendo a oxidação da prata pode formar a película necessária. Alguns autores realizaram um banho do eletrodo

numa solução de cloreto de ferro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ), como um método para formar a camada de cloreto de prata [54, 55], ocorrendo a deposição por precipitação de cloreto.

3. Revestimento eletroquímico: A oxidação da prata metálica induzida eletroquimicamente permite a alteração química da superfície. A obtenção de um revestimento de AgCl por via eletroquímica por anodização da prata num banho de HCl encontra-se descrita na referência [56].

A fase final da conceção dos elétrodos de referência é o desenho da câmara contendo a solução de referência e a interface com a solução amostra. O reservatório é geralmente concebido como um canal micro fluídico que permite o reabastecimento da solução de referência. A barreira de difusão pode ser construída de muitas maneiras diferentes. Uma forma prática, acessível e pouco dispendiosa de construir a barreira de difusão passa por introduzir gel de agar saturado com KCl, entre o elétrodo de referência e a solução amostra [50].



## 2. Técnicas de caracterização

### 2.1 Caracterização morfológica

Apresentam-se sumariamente os princípios básicos das técnicas usadas na caracterização morfológica dos materiais preparados: microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com microanálise de Raios X (EDS), a perfilometria e a microscopia ótica (OM).

A microscopia ótica é uma técnica utilizada para a obtenção de informações relativas ao estado estrutural do material. A formação da imagem é determinada, em grande parte, pelo comprimento de onda da luz utilizada na iluminação da amostra e pelas propriedades físicas desta [57].

#### 2.1.1 Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento permite o estudo da morfologia e da topografia dos materiais até uma escala relativa a umas dezenas de micrómetros [57, 58].

A superfície em estudo é percorrida sequencialmente pelo feixe eletrónico com elevada energia cinética, produzindo deste modo vários sinais, nomeadamente eletrões secundários, Raios-X, eletrões Auger. A deteção desses sinais permite obter imagens com informação da topografia, composição química ( $n^{\circ}$  atómico), estrutura cristalina e da composição elementar desde que estejam disponíveis os detetores adequados e, que esteja associado ao microscópio um espectrómetro de Raios-X [57, 58]

Os modos de observação mais frequentes envolvem a captura de eletrões secundários e retro difundidos e ambos permitem a aquisição de melhores imagens. O primeiro é uma análise pelo contraste topográfico enquanto que o segundo é mais específico para a deteção da densidade atómica, permitindo também obter informações sobre a estrutura cristalina [57] (ver Figura 11).



Figura 11. Comparação da imagem obtida por captura de elétrons secundários (A) e retro difundidos (B), do nervo ótico [59]

As técnicas de microanálise mais utilizadas são baseadas na deteção de Raios-X, tal como a espectrometria de dispersão de energia (EDS). Esta utiliza como radiação primária ionizante um feixe de elétrões, possibilitando o estudo da composição local dos materiais [57].

Os materiais podem ser estudados, sem qualquer tratamento, quando são condutores, caso contrário dão origem a efeitos de carga, levando à aquisição de imagens sem definição. Para os materiais não condutores, ou que possuam uma condutividade que não seja suficientemente elevada para que possa ser analisado sem qualquer tratamento, é necessário depositar uma fina camada de um material condutor antes da análise de SEM, usualmente ouro.

### 2.1.2 Perfilometria

Um perfilómetro de contacto é um instrumento eletromecânico que mede o perfil da superfície de materiais sólidos através de movimentos horizontais e verticais de uma agulha sobre a amostra, permitindo realizar medições de espessura e rugosidade.

Uma agulha encontra-se acoplada mecanicamente ao núcleo de um transformador diferencial linearmente variável (*Linear Variable Differential Transformer, LVDT*).

O alto grau de precisão do equipamento permite que a agulha caminhe sobre a superfície da amostra detetando variações ou defeitos na superfície do material que

causam translações verticais na mesma e, conseqüentemente, mudanças na posição do núcleo do LVDT. Estas mudanças no LVDT produzem sinais proporcionais ao deslocamento vertical da agulha. Os sinais correspondentes ao percurso da agulha sobre a superfície são armazenados para posterior visualização e análise.

O equipamento utilizado é montado sobre uma mesa de isolamento vibratório, para que não haja interferência das vibrações exteriores com os resultados.

Na Figura 12 encontra-se esquematizado um perfilómetro e respetivos constituintes principais.

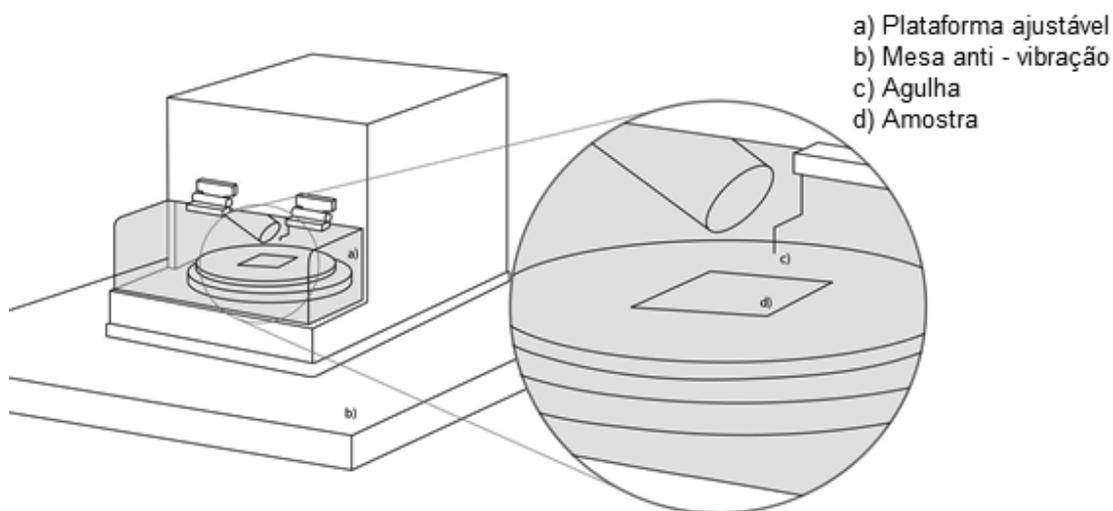


Figura 12. Representação esquemática da técnica de perfilometria

## 2.2 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos filmes baseou-se no estudo da estabilidade do eletrodo ao longo do tempo por cronopotenciometria, medição da resistência de folha e pela medição do pH e respetiva diferença de potencial por potenciometria.

### 2.2.1 Potenciometria

A potenciometria é uma técnica eletroanalítica que consiste na medição da diferença do potencial entre dois eletrodos (semi-células), colocados numa célula eletroquímica. Este tipo de célula eletroquímica consiste em dois eletrodos, que estão conectados por uma solução eletrolítica que conduz iões.

O milivoltímetro de leitura direta é um voltímetro que mede a diferença de potencial entre os dois eletrodos, sendo necessário que o fluxo de corrente através da célula seja zero para a obtenção de uma medida exata do potencial. Isso é realizado pela incorporação de uma resistência ao voltímetro (impedância de entrada  $> 10^{12} \Omega$ ) [52].

Uma outra técnica de caracterização eletroquímica é a cronopotenciometria, que permite avaliar a resposta dos eletrodos ao longo do tempo. Para tal, aplica-se uma corrente constante entre o eletrodo indicador e um eletrodo de referência e regista-se, em função do tempo, a variação do potencial do eletrodo indicador em relação ao eletrodo de referência durante a eletrólise [60].

As medições podem ser realizadas utilizando um potencióstato, o qual mantém o potencial estável controlando a corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica.

## 2.2.2 Resistência de folha

A resistência é uma medida do grau a que um objeto se opõe à passagem de uma corrente elétrica e é medida em ohms ( $\Omega$ ). Estes valores variam consoante o material, comprimento, largura e espessura do mesmo. A resistividade é uma propriedade intrínseca do material, tratando-se da natureza eletricamente resistiva do material [61].

A relação entre a resistência e a resistividade é expressa matematicamente através da equação 9 [61] :

$$R = \frac{L \times \rho}{A} \quad (9)$$

Onde R é a resistência ( $\Omega$ ), L o comprimento (m), A é a área transversal do condutor ( $m^2$ ) e  $\rho$  é a resistividade do condutor ( $\Omega m$ ).

Para eliminar a dependência geométrica do condutor torna-se mais correto medir a resistência de folha que varia apenas com a espessura e com a resistividade do material. Esta pode ser expressa pela equação 10:

$$R_{sq} = \frac{\rho}{\tau} \quad (\Omega/sq) \quad (10)$$

Onde  $\tau$  é a espessura do condutor (m).

As medições de resistência de folha foram realizadas utilizando um sistema de medição de duas pontas, conforme ilustrado na Figura 13, numa gaiola de Faraday de modo a evitar interferências eletromagnéticas.

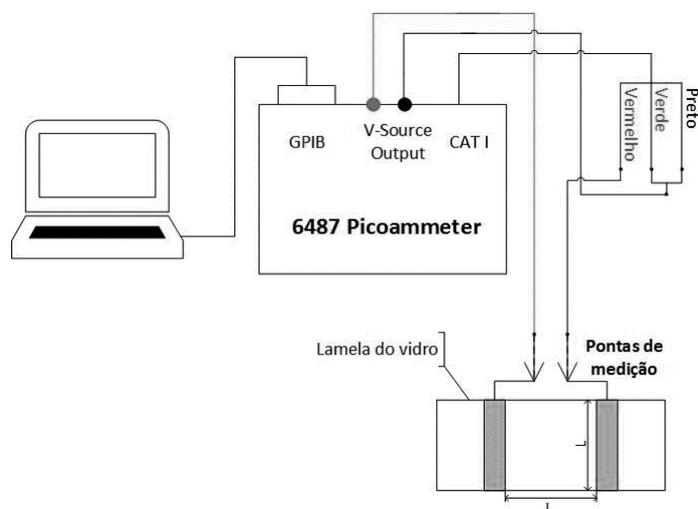


Figura 13. Representação ilustrativa do sistema de medição da resistência de folha



### 3. Técnicas de desenvolvimento dos elétrodos

De seguida apresentam-se resumidamente as técnicas utilizadas para a impressão do elétrodo de referência e para a deposição das soluções dos elétrodos indicadores, em concreto, a serigrafia e a pulverização com pirólise, respectivamente.

As técnicas acima mencionadas foram utilizadas no Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI).

#### 3.1 Serigrafia

A serigrafia é das técnicas de impressão mais versáteis, podendo ser usada para imprimir numa grande variedade de substratos, tais como papel, plástico, metais, vidro, tecidos, etc., sendo possível a impressão de camadas mais grossas do que noutros processos de impressão e por causa da simplicidade do processo é possível utilizar uma grande variedade de tintas.

O processo básico consiste em forçar a passagem da tinta através de uma malha porosa de fibras sintéticas, normalmente poliéster ou poliamida, ou de aço inoxidável, a qual possui secções bloqueadas por um estêncil, de modo a formar um desenho específico (Figura 14).

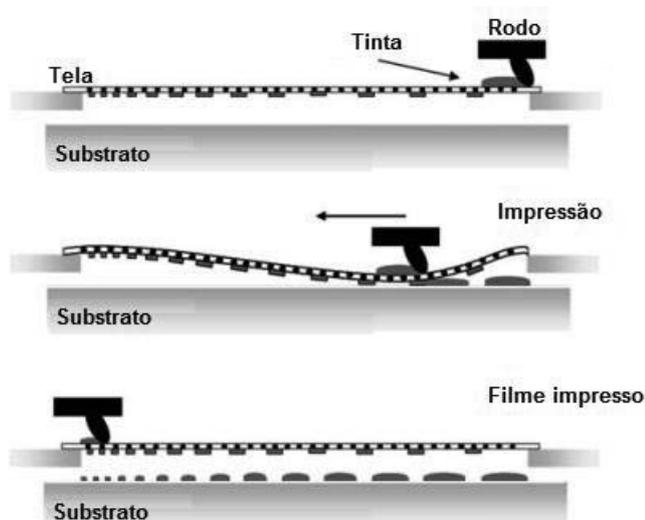


Figura 14. Representação esquemática do processo de serigrafia, adaptado de [62]

Para que isto aconteça os equipamentos de serigrafia possuem três partes principais: uma tela porosa, suportada por um quadro rígido e que por sua vez serve de suporte ao estêncil que controla a imagem imprimida, uma lâmina ou rodo, que força a entrada da tinta na tela e a subsequente transferência para o substrato, e a mesa ou rolo de impressão, que serve de suporte ao substrato e que em alguns casos ajuda a manter em movimento e encaminhar o substrato. Em alguns equipamentos é igualmente utilizada uma lâmina de cobertura que ajuda a espalhar a tinta de forma uniforme antes da passagem do rodo.

Geralmente, as tintas condutoras utilizadas na serigrafia são constituídas por três constituintes básicos: um pó de um metal (ouro, platina, prata) ou de um condutor não-metálico (grafite), um agente de ligação (resinas ou acetato de celulose) e um solvente (tal como a ciclohexanona e o etileno-glicol).

O solvente fornece a viscosidade apropriada para o processo de impressão e a volatilidade para cura térmica, e o agente de ligação aumenta a resistência mecânica da tinta e a sua aderência ao substrato. Depois de impresso, o material depositado sofre uma cura térmica [62] ou por UV.

Esta técnica é largamente utilizada na criação de circuitos elétricos e com o desenvolvimento de tintas específicas tornou-se bastante útil no desenvolvimento de sensores / elétrodos [63].

Um bom controlo da composição de tinta e dos parâmetros de impressão e secagem é muitas vezes necessário para se obter uma camada adaptada às propriedades desejadas [63].

Nesta tese, para impressão do elétrodo de referência utilizou-se um equipamento de serigrafia modelo RP 2.2, com mesa ajustável e sistema de vácuo, da RokuPrint (Figura 15).

No desenvolvimento do elétrodo impresso foram utilizadas tintas comerciais de prata e cloreto de prata.



Figura 15. Impressão por serigrafia

## 3.2 Pulverização com pirólise

O eléctrodo indicador foi desenvolvido por pulverização com pirólise, utilizando para isso dois métodos de pulverização, sendo um deles um aerógrafo convencional modelo TG – 215 – 216 da Tagore, equipado com um compressor com uma pressão de 15 Psi e uma saída de ar até 13 mL/min. Este método utiliza uma pressão relativamente baixa que assegura uma fina atomização, evitando que as gotículas já depositadas sobre o substrato sejam deslocadas. O método encontra-se esquematizado na Figura 16 (a).

O segundo método consistiu no uso de um atomizador de pressão que utiliza ar com alta velocidade, a fim de gerar um aerossol a partir de uma solução precursora. Utilizou-se um atomizador de partículas por ultra-sons, com uma frequência de vibração de 60 kHz, alimentado por uma bomba peristáltica com um caudal de 10 mL/min. Este método está representado na Figura 16 (b).

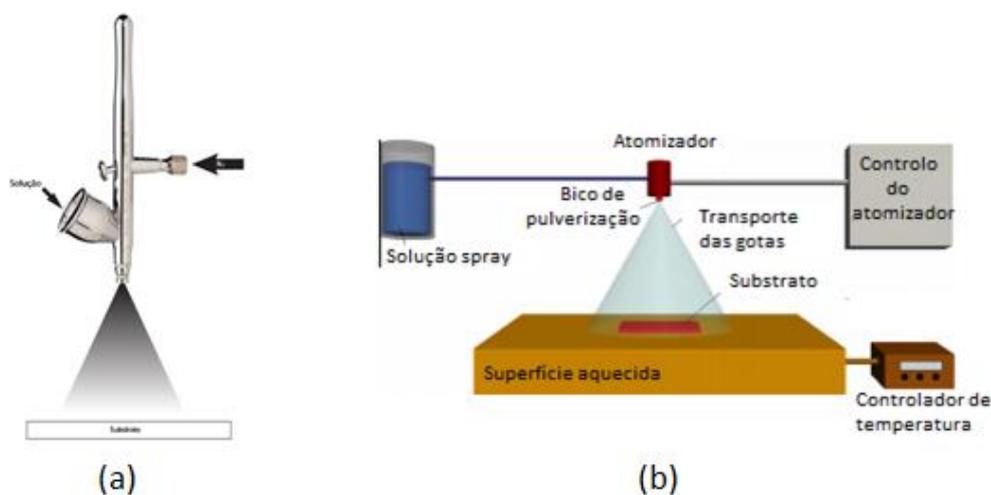


Figura 16. Representação esquemática do processo de deposição via *spray coating*, (a) aerógrafo; (b) atomizador



## 4. Procedimento experimental

Neste capítulo apresentam-se os procedimentos, reagentes e materiais utilizados na de preparação dos diferentes componentes do sensor de pH.

### 4.1 Reagentes e materiais

As tintas de Ag / AgCl (C2131016D1 - 70 / 30) e de Ag (5025) foram adquiridas à Gwent e à Dupont, respectivamente.

Os reagentes cloreto de estanho (IV) pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%), cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 97%), cloreto de ruténio (III) hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), fluoreto de amónio ( $\text{NH}_4\text{F}$ , >98%) e o di - ácido oxálico ( $\text{CH}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) foram adquiridos à Sigma-Aldrich, o cloreto de potássio (KCl, > 99%) foi adquirido à CYTEC.

O etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) foi adquirido à Agfa. Para além deste solvente, também se usou água destilada.

O substrato de vidro utilizado foi adquirido à VWR *International*, e o Politereftalato de etileno (PET) à *Mitsubishi Polyester film*.

Todos os reagentes e solventes foram usados sem purificação adicional.

### 4.2 Instrumentação e procedimentos usados na caracterização dos elétrodos de referência e indicador desenvolvidos

As imagens obtidas por SEM e espectros obtidos por EDS foram adquiridos no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), num microscópio eletrónico de varrimento ambiental de alta resolução FE (*Field Emission*) Quanta 400 FEG ESEM, equipado com um espectrofotómetro de microanálise de Raios X Genesis X4M. As amostras para SEM/EDS foram analisadas com revestimento de um fino filme de ouro.

As medições de cronopotenciometria e potenciometria foram realizadas no Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI), utilizando um potencióstato modelo PGSTAT302N, da AutoLab, e um medidor de pH

de bancada modelo Orion 3 star, da *Thermo Scientific*.

As medições de resistência de folha e perfilometria foram realizadas com um pico-amperímetro modelo 6487 da Keithley, e num perfilómetro modelo Alpha Step D-100, da KLA Tencor, existentes no Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI).

As imagens de microscopia ótica (MO) foram também adquiridas no Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI), num microscópio ótico modelo Leica DM2500.

### 4.3 Desenvolvimentos dos eléctrodos

#### 4.3.1 Eléctrodo de referência Ag/AgCl

A preparação do eléctrodo de referência Ag/AgCl foi realizada por duas vias: i) através da modificação química, por dois métodos distintos, de pistas de prata previamente impressas; ii) através da impressão directa de uma tinta para serigrafia de Ag/AgCl em pistas de prata previamente impressas.

Para a impressão das pistas de prata utilizou-se a serigrafia. Foram impressas pistas com diferentes números de camadas de tinta de Ag, em substratos de PET e vidro, utilizando uma mesh de 180. A cura foi efectuada a 130 °C durante 15 minutos. O número de camadas impressas e a designação atribuída a cada encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Designação do número de camadas de tinta Ag impressas

Nº de camadas de tinta Ag impressas	Designação atribuída
1 Camada	1C
2 Camadas	2C
3 Camadas	3C

#### **i) Modificação da tinta de prata para a obtenção de AgCl**

O primeiro método consistiu num revestimento eletroquímico usando um banho de HCl 1M, tendo por base o procedimento descrito na referência [56]. Utilizou-se como cátodo um fio de cobre ligado ao pólo negativo da fonte, e como ânodo uma

pista de prata impressa. Inicialmente, a diferença de potencial aplicada era nula, aumentando gradualmente até 10 V, retomando após 50 segundos, de forma gradual ao valor zero. A reação ocorre de acordo com a equação 11.



Durante a reação observou-se a libertação de hidrogénio no terminal negativo ligado à fonte de tensão, nomeadamente o fio de cobre. O elétrodo de referência obtido, bem como a montagem experimental usada, encontra-se representado na Figura 17.

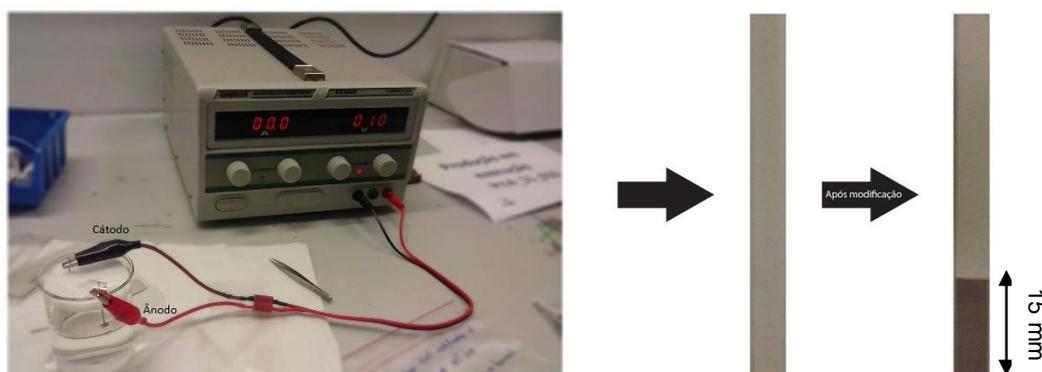


Figura 17. Elétrodo de referência Ag/AgCl obtido por eletrodeposição com HCl. (a) Tinta de Ag obtida por serigrafia (b) Tinta de Ag após modificação obtendo-se AgCl

O segundo método consistiu numa reação redox. A pista de prata impressa foi imersa durante 50 segundos em 50 mL de uma solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,05 \text{ mol/dm}^3$ ), usando como procedimento auxiliar o proposto no artigo de Polk [54]. No final de cada modificação para remover o excesso de solução da superfície, procedeu-se à lavagem do elétrodo com água destilada, secando depois ao ar.

A reação ocorreu segundo a equação 12:



O elétrodo de referência obtido por este segundo método está apresentado na Figura 18.

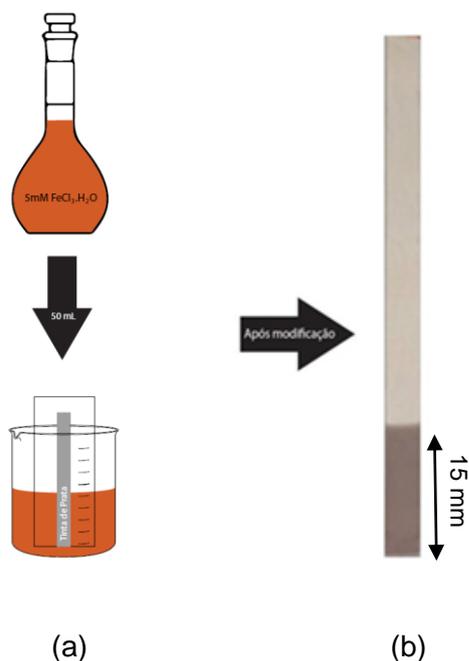


Figura 18. Elétrodo de referência Ag/AgCl obtido através de solução FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. (a) Solução de FeCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O com tira de prata mergulhada (b) Tinta de Ag após modificação obtendo-se AgCl

Estes destes dois métodos são influenciados pelo tempo de deposição, isto é, se a eletrodeposição ocorrer de forma muito lenta ou muito rápida, ou se o tempo de imersão na solução de cloreto de ferro (III) for longo, pode levar à formação maciça de depósito e a uma perda de aderência ao substrato.

Para os dois métodos verificou-se que as pistas de prata adquiriram uma coloração castanha na região onde sofreram a modificação.

## ii) Tinta de prata e cloreto de prata

Após a impressão da pista de prata, e posterior cura, imprimiu-se no topo desta a tinta de Ag/AgCl. O elétrodo de referência desenvolvido usando estas duas tintas encontra-se representado na Figura 19.

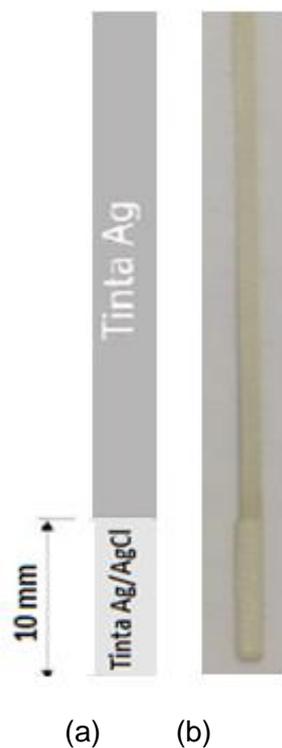


Figura 19. Eléctrodo de referência de Ag/AgCl obtido por serigrafia, usando tinta de Ag e de AgCl; (a) representação esquemática; (b) foto do eléctrodo de referência obtido

A designação atribuída a cada método de obtenção do eléctrodo de referência está representada na Tabela 3.

Tabela 3. Designação dos eléctrodos de referência desenvolvidos e respetivo método de modificação

Método	Designação atribuída
Tinta de prata modificada por solução $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	A1
Tinta de prata modificada por eletrodeposição com HCl	A2
Tinta de Ag/AgCl	A3

### 4.3.2 Eléctrodo indicador

A preparação do eléctrodo indicador incluiu duas etapas: preparação das soluções e posterior deposição por *spray* nos substratos.

#### i) Preparação da solução de FTO

A preparação da solução de FTO consistiu na mistura de uma solução de cloreto de estanho penta-hidratado e uma solução de fluoreto de amónio, tendo por base o procedimento descrito nas referências [7] e [13]. Preparou-se uma solução inicial dissolvendo-se  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) em 25 mL de etanol. Esta solução ficou em agitação constante durante 5 h, tendo sido posteriormente colocada num banho a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . De seguida dissolveu-se  $\text{NH}_4\text{F}$  (1,0 g) em 1 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada à solução inicial e ajustou-se a temperatura do banho para  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para remover a turbidez da solução adicionou-se 1 mL de de ácido oxálico ( $0,01 \text{ M}$ ). A mistura permaneceu em repouso durante a noite para se obter a dissolução total e uma solução estável. A solução final apresentou um pH entre 0-1.

#### ii) Preparação da solução de $\text{RuO}_2$

Para a preparação da solução de  $\text{RuO}_2$  seguiu-se o procedimento descrito nas referências [9] e [46]. A carbonilação do cloreto de ruténio (III) hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MM} = 207,43 \text{ g/mol}$ ,  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) ocorreu em 30 mL de etanol. Esta solução foi colocada sobre agitação constante durante a noite. A solução final apresentou cor púrpura, com pH entre 2-3.

#### iii) Deposição dos filmes

A deposição dos filmes foi realizada por pulverização com pirólise, tendo sido utilizado como equipamento de deposição um aerógrafo e um atomizador. A distância do pulverizador ao substrato foi de aproximadamente 30 cm. Um controlo adicional das condições de deposição foi conseguido pela variação do fluxo da solução e distância entre o pulverizador em relação ao substrato [64].

Os substratos foram pré aquecidos a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , ocorrendo a deposição a essa mesma temperatura, sendo posteriormente curados num forno tubular com três zonas de aquecimento a  $460 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h. Estes parâmetros foram ajustados tendo em conta o trabalho desenvolvido na referência [46].

## 5. Resultados experimentais

### 5.1 Eléctrodo de referência

A caracterização morfológica dos eléctrodos de referência desenvolvidos foi realizada por SEM-EDS, microscopia ótica e perfilometria. A caracterização eletroquímica dos mesmos foi efetuada por cronopotenciometria. Apresentam-se-ão os resultados e sua discussão mediante as técnicas de caracterização utilizadas.

#### 5.1.1 Caracterização eletroquímica dos eléctrodos de referência por cronopotenciometria

As medições eletroquímicas realizadas para avaliar os eléctrodos de referência desenvolvidos foram executadas medindo a diferença de potencial entre estes e um eléctrodo de referência comercial de Ag/AgCl cuja solução de eletrólito era KCl 3 mol L<sup>-1</sup>.

Para avaliar a influência do número de camadas de tinta de Ag impressas no desempenho e resposta dos eléctrodos foram realizados ensaios cronopotenciométricos, medindo-se a diferença de potencial ao longo de 45 minutos, numa solução KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para cada um dos eléctrodos desenvolvidos (ver Gráfico 1).

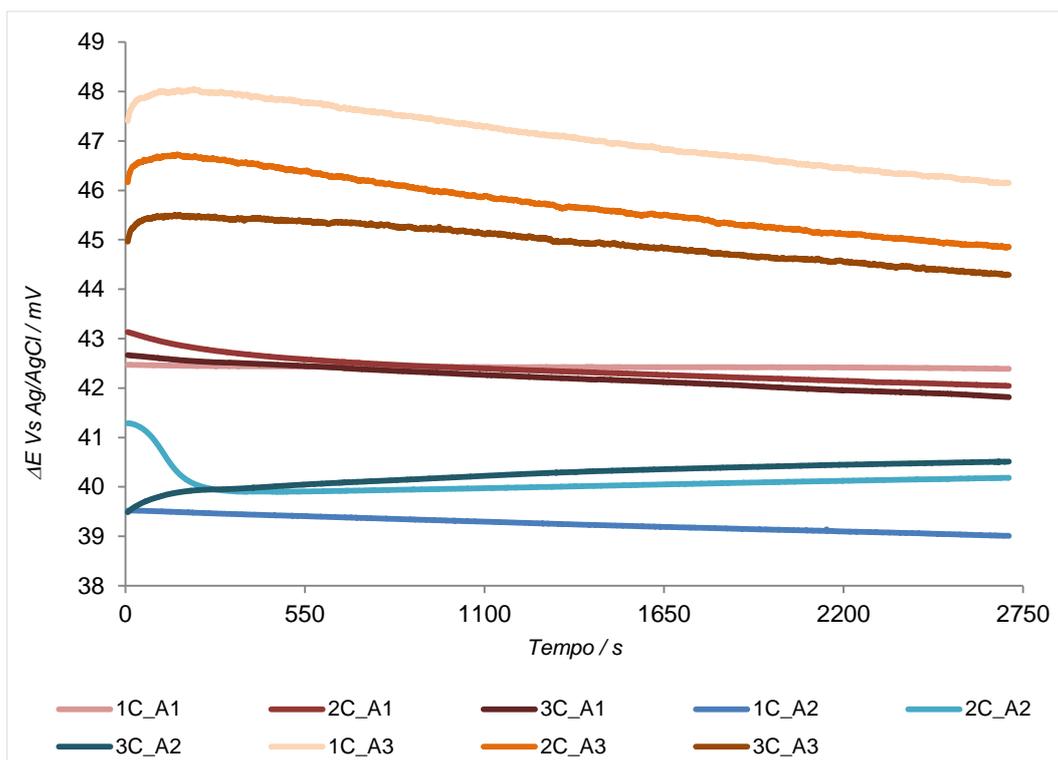


Gráfico 1. Cronopotenciograma obtido entre os eletrodos de referência de Ag/AgCl produzidos e um eletrodo de referência de Ag/AgCl comercial, numa solução KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Pelo Gráfico 1 foi possível constatar que a diferença de potencial não variava de forma significativa para diferentes números de camadas de tinta de Ag e aparenta não variar entre os diferentes eletrodos preparados. O potencial variou aproximadamente 9 mV entre os eletrodos e cerca de 1 mV entre camadas.

O comportamento dos três eletrodos foi estudado medindo-se a diferença de potencial em soluções de KCl com diferentes concentrações. Os resultados obtidos estão representados no Gráfico 2 na forma de um gráfico de barras, de modo a ser mais simples de visualizar e mais elucidativo.

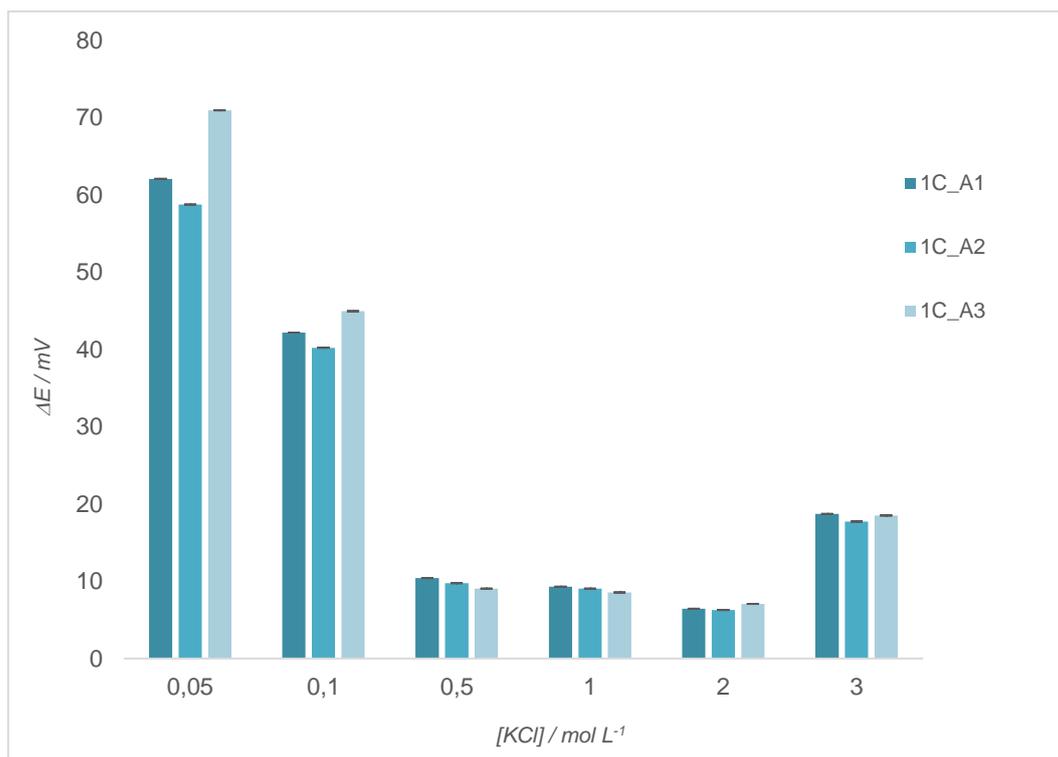


Gráfico 2. Diferença de potencial obtida entre os diferentes elétrodos de referência desenvolvidos, em soluções de KCl com diferentes concentrações

Pelo Gráfico 2 é possível observar que não há diferenças significativas entre os três elétrodos desenvolvidos, sendo a diferença de potencial lida semelhante para os três.

A diferença de potencial do elétrodo de Ag/AgCl para diferentes concentrações de íões Cl<sup>-</sup> mostrou um comportamento logarítmico inverso, i.e, o potencial diminuiu com o aumento da concentração de íões Cl<sup>-</sup> [65].

O aumento verificado na diferença de potencial para KCl 3 mol L<sup>-1</sup> pode ter resultado da degradação superficial do elétrodo, uma vez que, no decorrer das medições constatou-se que para concentrações de KCl  $\geq 2$  mol L<sup>-1</sup>, os elétrodos A1 e A2 sofriam desgaste na área que continha Ag/AgCl, perdendo a coloração acastanhada (ver Figura 20).

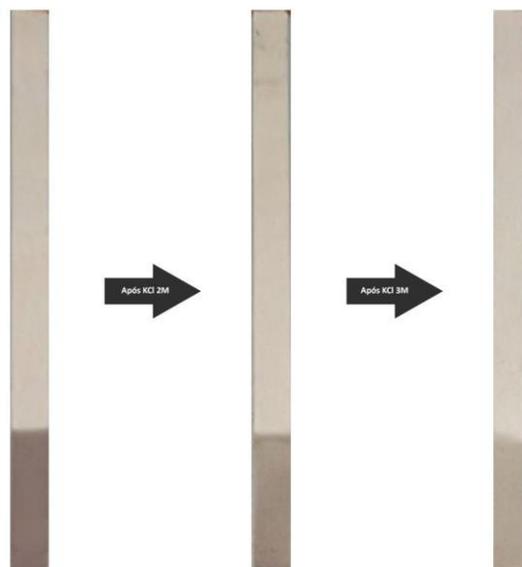


Figura 20. Alteração sofrida pelo eléctrodo de referência, após o contacto prolongado com a solução de KCl  $2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $3 \text{ mol L}^{-1}$ , respetivamente.

Tendo em conta os problemas encontrados nos eléctrodos A1 e A2 e os resultados do Gráfico 1 e do Gráfico 2, elegeu-se como eléctrodo de referência a utilizar o eléctrodo A3.

Mediu-se a diferença de potencial do eléctrodo A3 vs. um eléctrodo de referência de Ag/AgCl comercial, em soluções de KCl com concentrações entre  $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . As medições ocorreram ao longo de 45 minutos, e foram repetidas três vezes para cada solução.

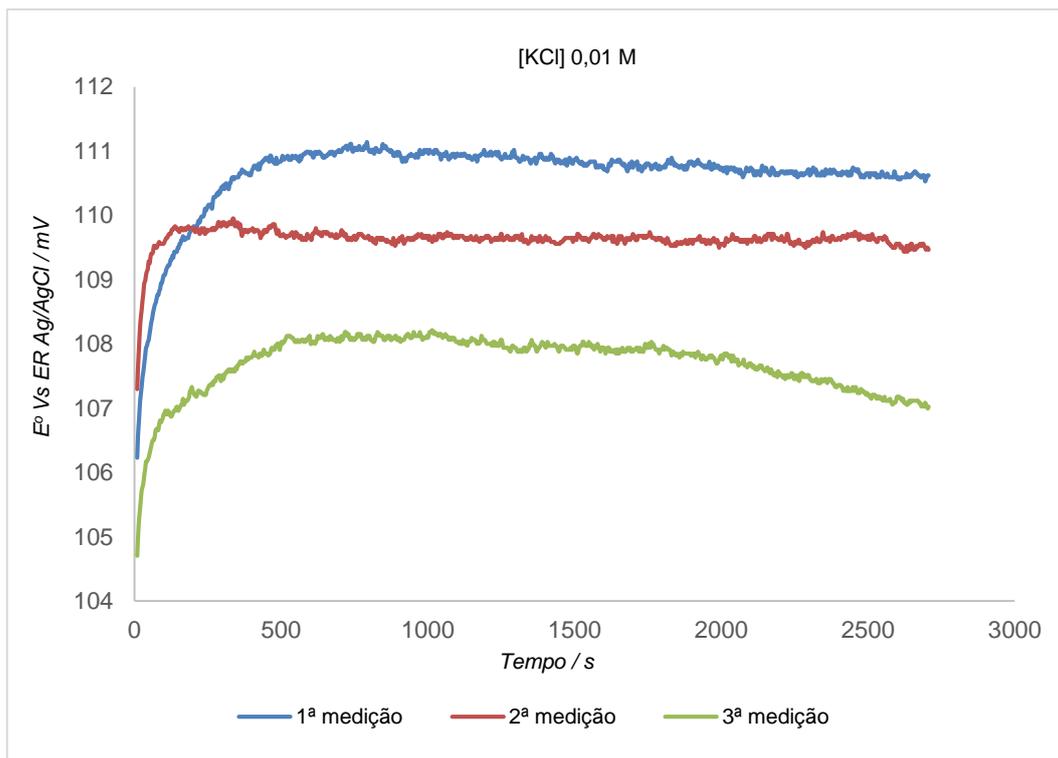


Gráfico 3. Diferença de potencial medida pelo eletrodo de referência Ag/AgCl em solução KCl 0,01M

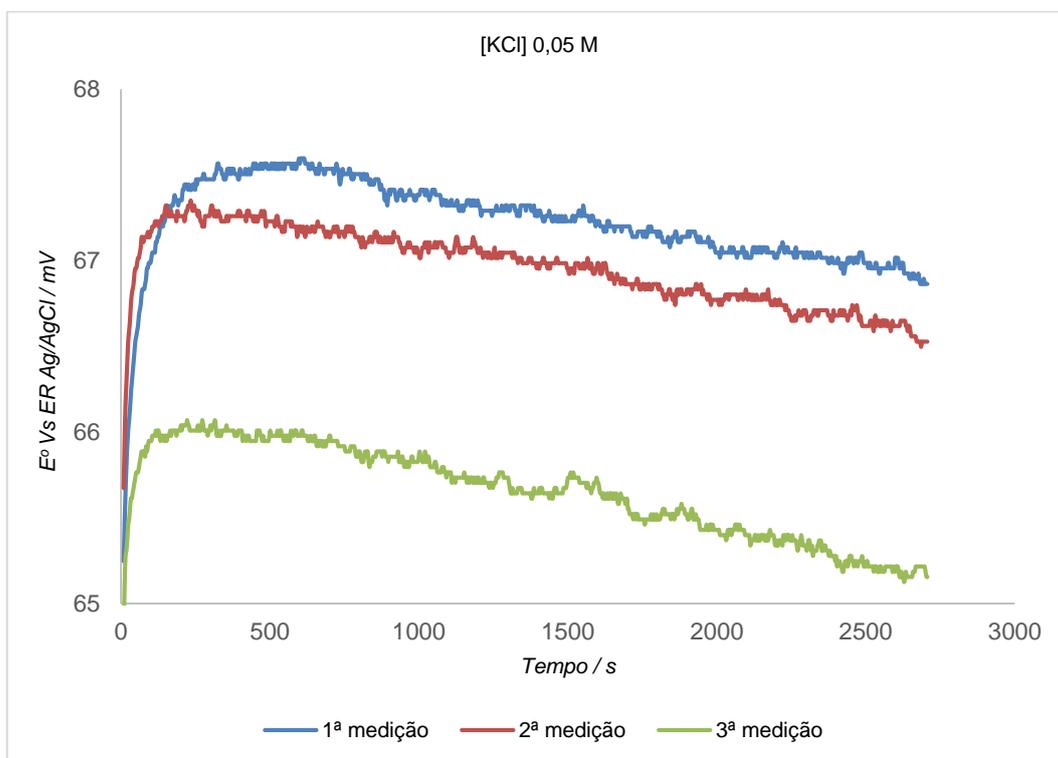


Gráfico 4. Diferença de potencial medida pelo eletrodo de referência Ag/AgCl em solução KCl 0,05M

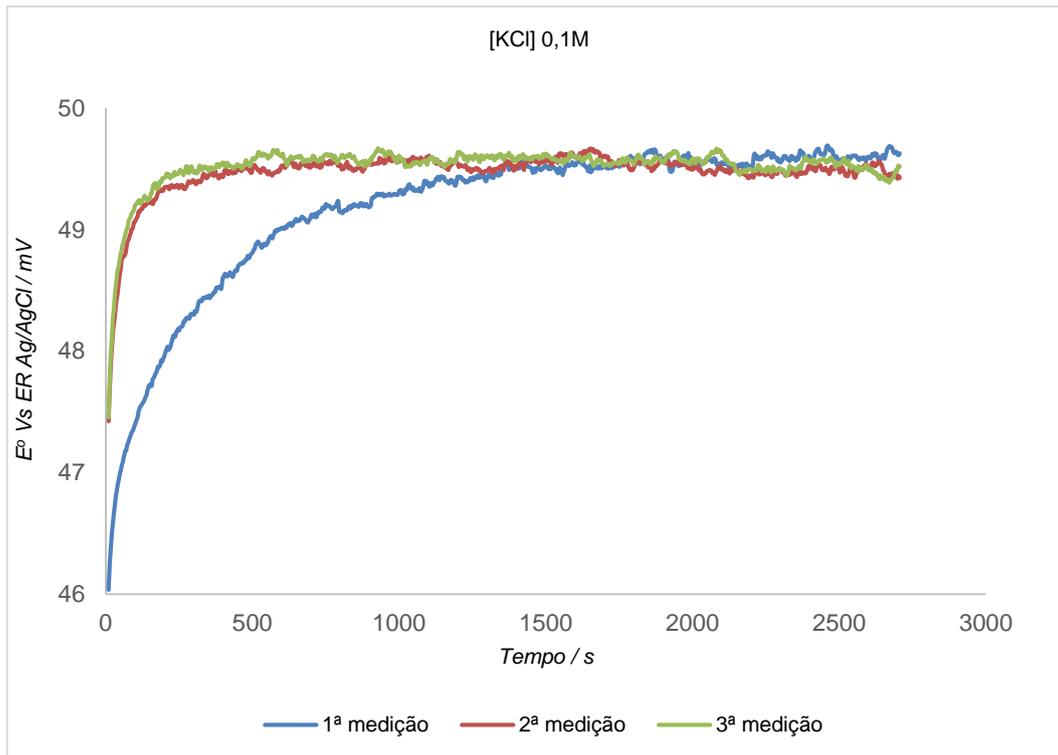


Gráfico 5. Diferença de potencial medida pelo eletrodo de referência Ag/AgCl em solução KCl 0,05M

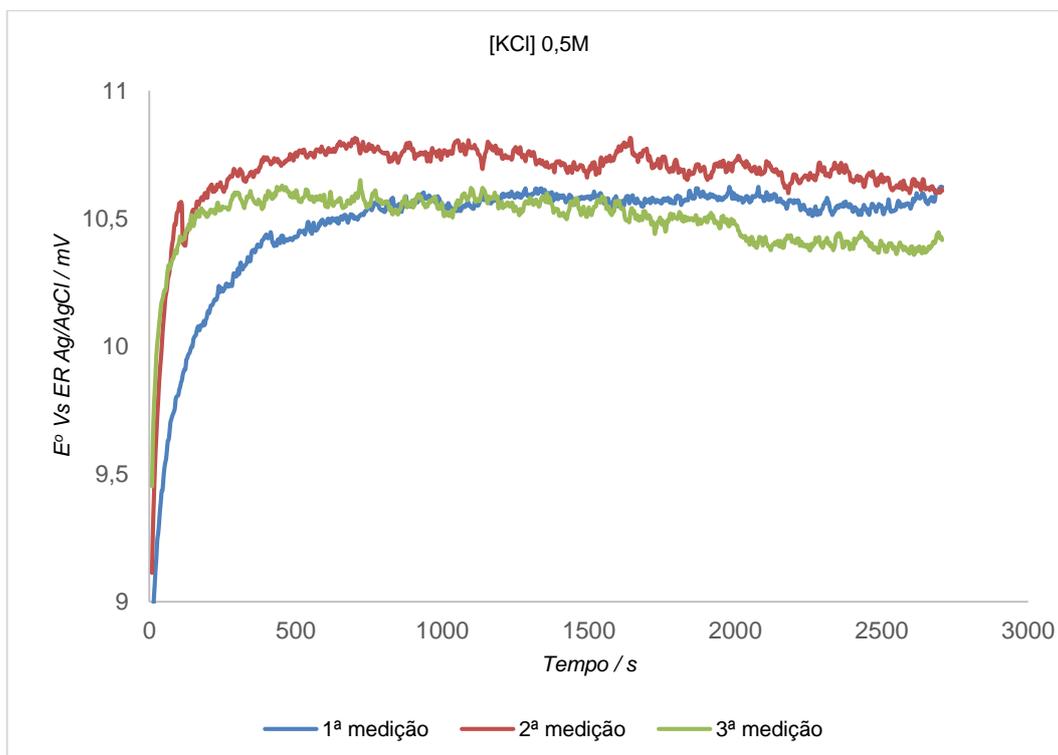


Gráfico 6. Diferença de potencial medida pelo eletrodo de referência Ag/AgCl em solução KCl 0,5M

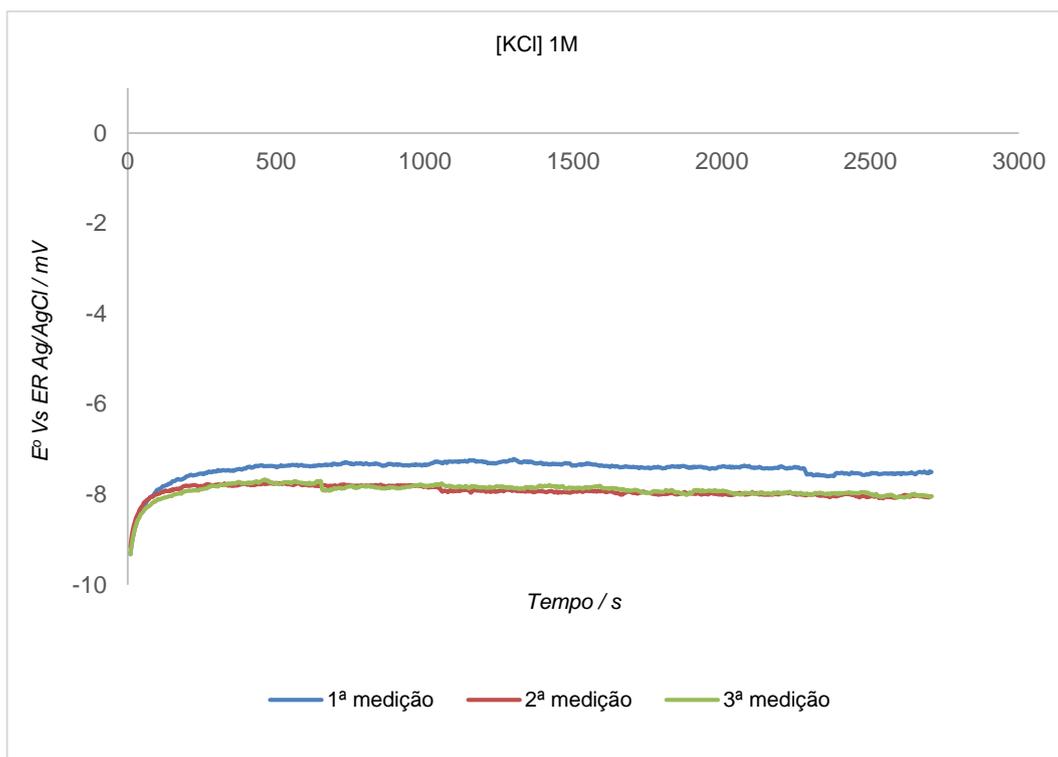


Gráfico 7. Diferença de potencial medida pelo eletrodo de referência Ag/AgCl em solução KCl 1M

Considerou-se o valor médio de cada um dos gráficos anteriores para se elaborar o Gráfico 88.

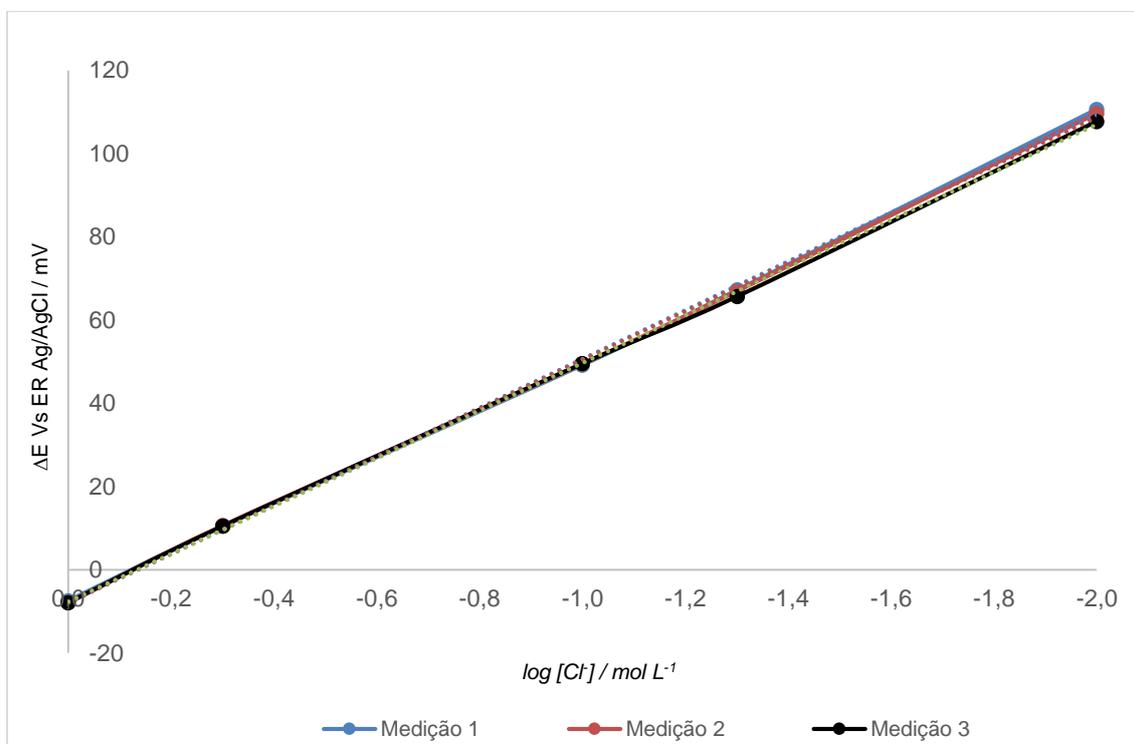


Gráfico 88. Relação entre o potencial eletroquímico obtido para o eletrodo de referência A3 e a concentração de íons Cl<sup>-</sup>

O declive, a ordenada na origem e o erro quadrático obtido para cada um das medições encontra-se representado na Tabela 4.

Tabela 4. Declives, ordenada na origem e erro médio quadrático, obtido para cada uma das retas obtidas do potencial em função da concentração de iões Cl<sup>-</sup>

	Declive / mV	Ordenada na origem	Erro médio quadrático – R <sup>2</sup>
Medição 1	-58,6	- 7,93	0,999
Medição 2	-58,3	- 7,87	0,999
Medição 3	-57,3	- 7,65	0,999

Verificou-se que o eléctrodo apresenta um comportamento semelhante ao de Nernst (~ 58,2 mV) e um erro médio quadrático próximo de 1 para as três repetições realizadas, o que significa que os pontos coincidem com as linhas de tendência. A resposta do eléctrodo foi reprodutível para as três medições, estando em funcionamento ao longo de quase 10 h consecutivas.

## 5.1.2 Caracterização morfológica dos elétrodos de referência por microscopia ótica

Na Figura 21 estão ilustradas as imagens obtidas por microscopia ótica dos elétrodos de referência produzidos e respetiva pista de prata inicial.

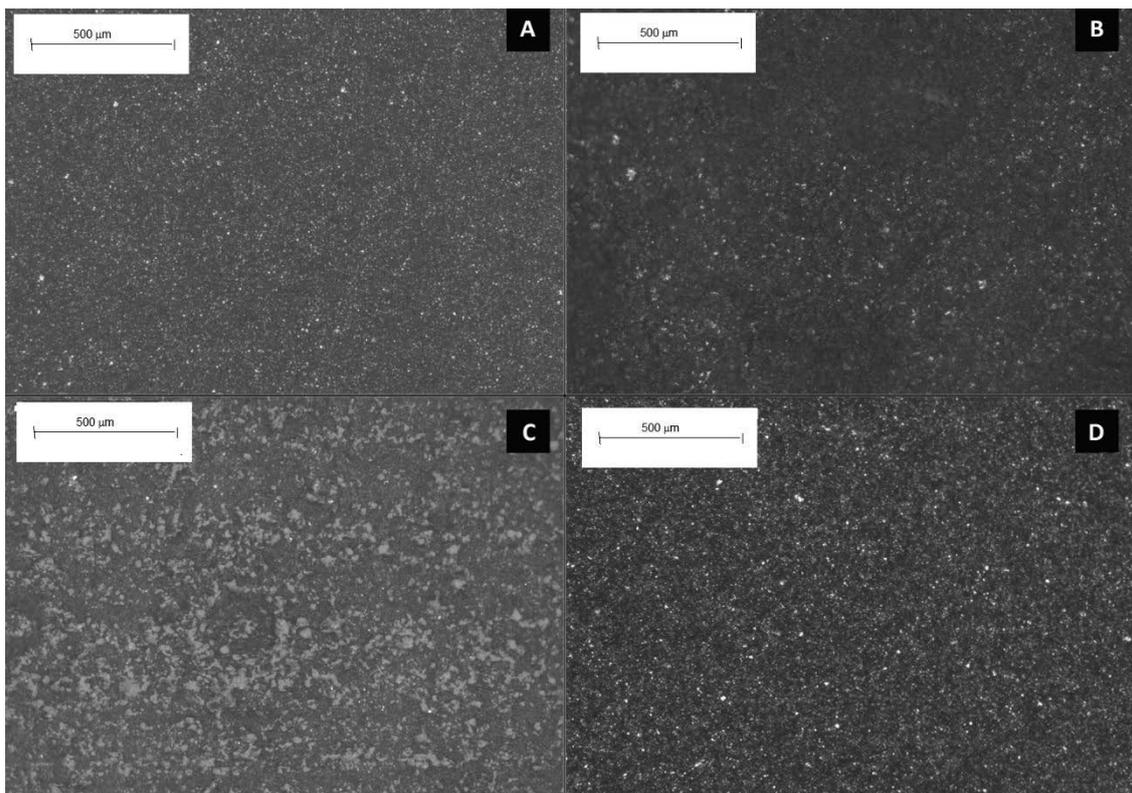


Figura 21. Imagens de microscopia ótica dos elétrodos de referência: (a) A\_Ag, (b) A1\_FeCl<sub>3</sub>, (c) A2\_HCl e (d) A3\_Ag/AgCl, onde A e D

Como é possível verificar pela Figura 21 C) a eletrodeposição origina uma superfície menos uniforme, ao contrário dos outros dois métodos. Esta característica pode ser um resultado da diferença de potencial aplicada na modificação ou/e pelo tempo definido para a mesma. As Figura 21 A), B) e D) apresentam uma maior semelhança entre si.

### 5.1.3 Caracterização morfológica dos elétrodos de referência por SEM-EDS

Na Figura 22 estão ilustradas as micrografias obtidas por SEM dos elétrodos de referência produzidos e respetiva pista de prata inicial.

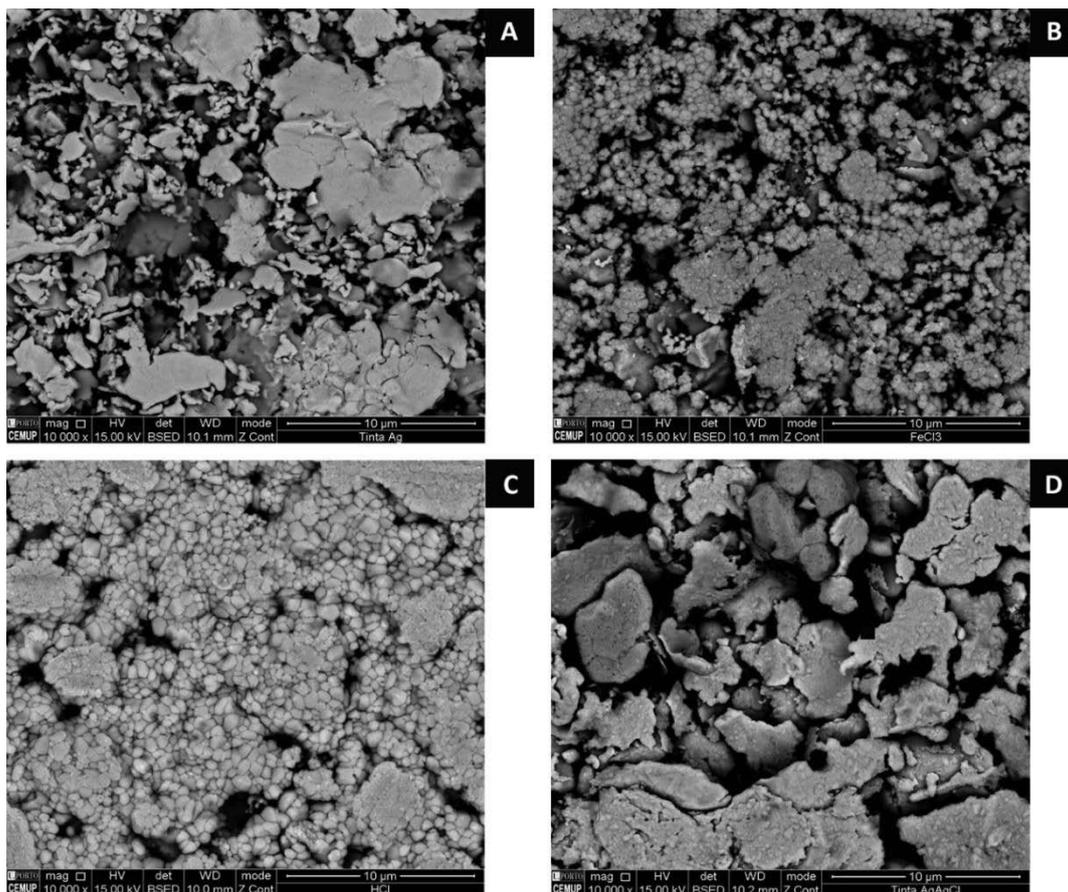


Figura 22. Micrografias obtidas por SEM das amostras: (a) A\_Ag, (b) A1\_FeCl<sub>3</sub>, (c) A2\_HCl e (d) A3\_Ag/AgCl.

As micrografias das Figura 22 A) e D) evidenciam estruturas de maiores dimensões e com faces planas. Já as micrografias das Figura 22 B) e C) mostram uma estrutura com um aspeto mais granulado e menos homogéneo, o que pode ser consequência do método de modificação química.

Este aspeto granulado para o tratamento da prata com cloreto de ferro (III) e pelo método de anodização eletroquímica foi também observado por outros autores [54, 56] .

No caso da anodização eletroquímica, outros estudos realizados mostraram que aumentando o potencial aplicado durante o processo, passamos de estruturas globulares para estruturas de folha [56].

Na Figura 23 estão representados os espectros de EDS dos elétrodos e respetiva pista de prata inicial. Para cada amostra apresenta-se uma micrografia da porção da amostra onde a análise por EDS foi realizada.

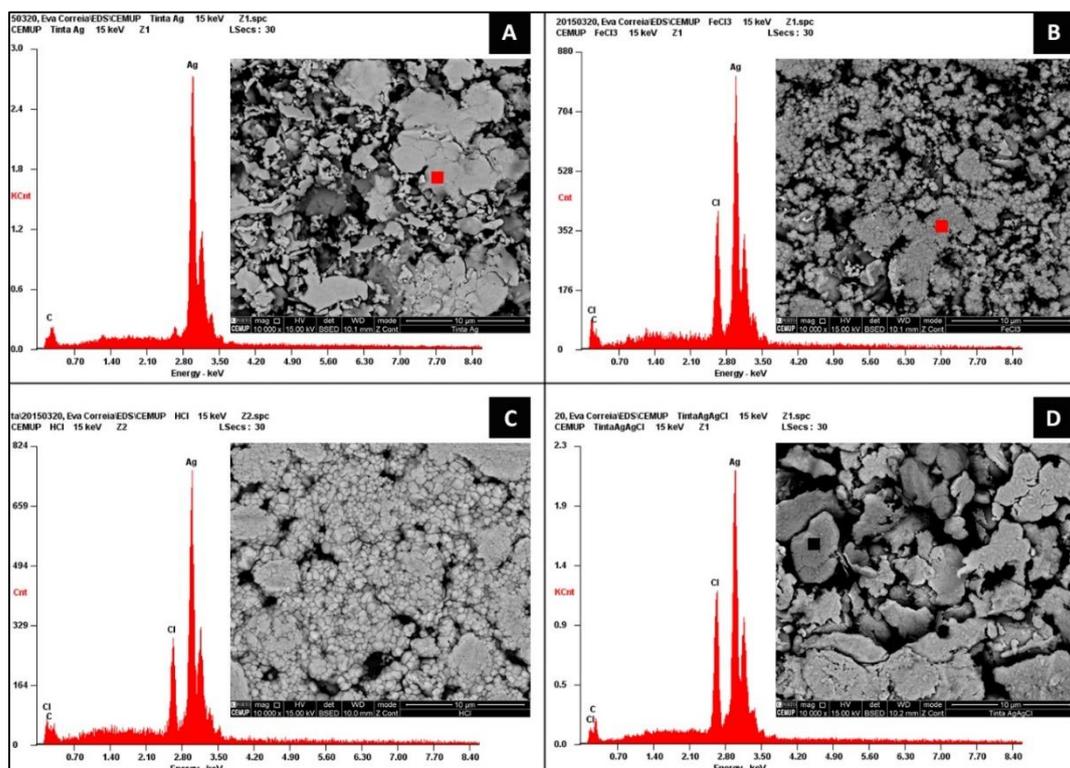


Figura 23. Espectros EDS das amostras: (a) A\_Ag, (b) A1\_FeCl<sub>3</sub>, (c) A2\_HCl e (d) A3\_Ag/AgCl.

Nos espectros de EDS dos filmes modificados (Figura 23 B), C) e D)), para além da prata, é possível identificar o pico do cloro. O pico do carbono identificado pode ter surgido devido à fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao suporte.

### 5.1.4 Caracterização morfológica dos elétrodos de referência por perfilometria

Na Figura 24 encontram-se os perfis de espessura dos elétrodos de referência desenvolvidos. Para cada elétrodo de referência foram feitas 3 leituras em zonas diferentes do substrato, apresentando-se os restantes gráficos no anexo I.

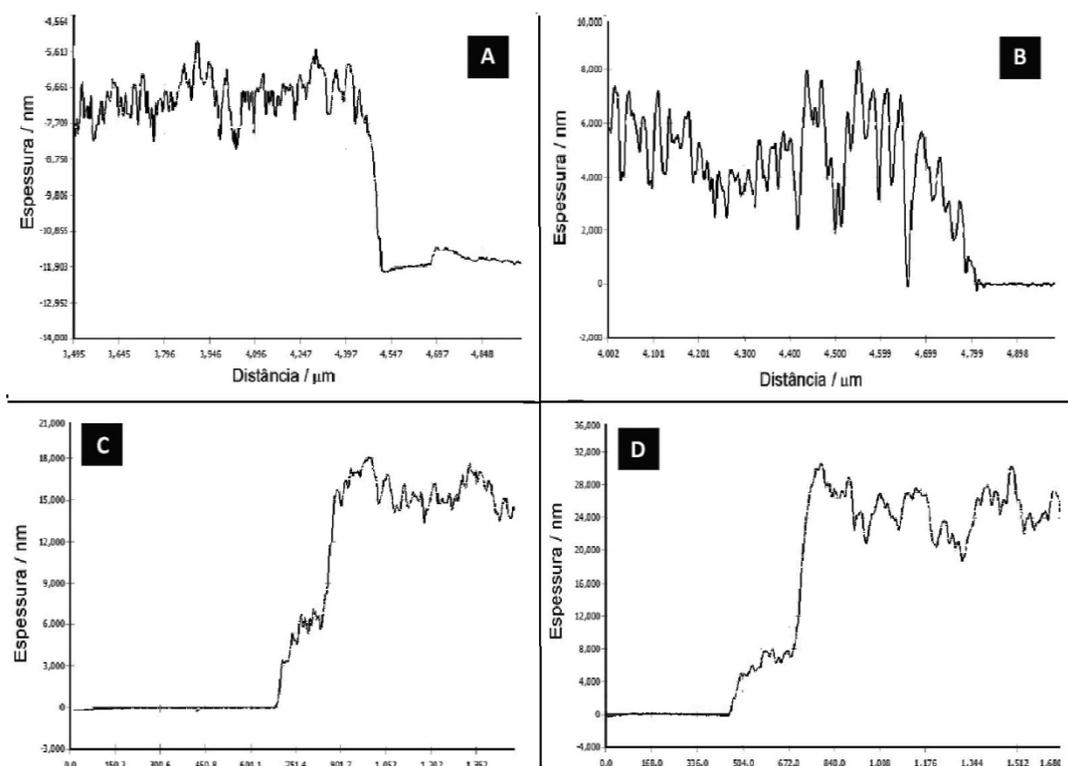


Figura 24. Perfis de espessura dos elétrodos de referência: (a) A\_Ag, (b) A1\_FeCl<sub>3</sub>, (c) A2\_HCl e (d) A3\_Ag/AgCl

A pista inicial de prata obtida por serigrafia apresentou uma espessura média de 5,4 μm (Figura 24 A)). O elétrodo A2\_FeCl<sub>3</sub> (Figura 24 B)) exibiu uma espessura média de 8,6 μm, e o elétrodo A2\_HCl (Figura 24 C) de 14,1 μm. Já o elétrodo A3\_Ag/AgCl, uma vez que foi produzido através da impressão de mais uma camada no topo da camada de prata, foi aquele que exibiu uma espessura média superior, 21,4 μm (Figura 24 D).

Na Figura 25 encontra-se os perfis da medição da rugosidade.

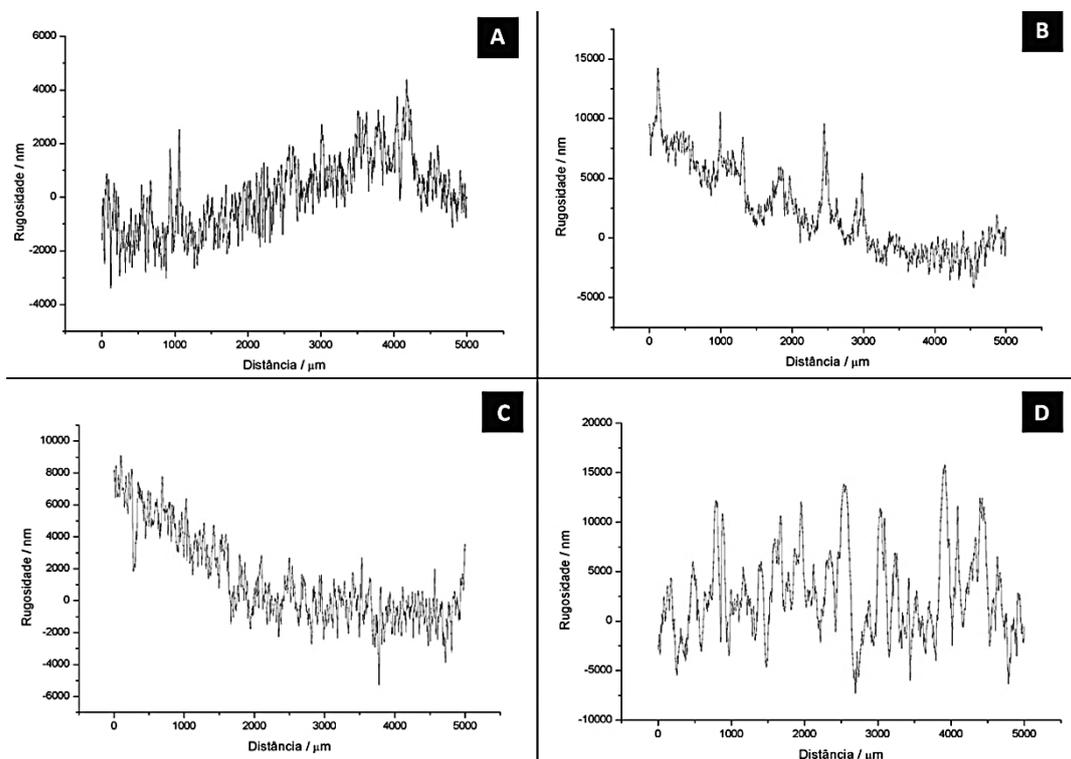


Figura 25. Perfis da rugosidade dos elétrodos de referência: (a) A\_Ag, (b) A2\_FeCl<sub>3</sub>, (c) A3\_HCl e (d) A4\_Ag/AgCl

Os perfis de rugosidade permitem detetar desvios micro geométricos nas superfícies das amostras analisadas. A camada inicial de prata, bem como os elétrodos A2\_FeCl<sub>3</sub> e A3\_HCl (Figura 25 A), B) e C)), apresentam rugosidades médias aproximadas de 824 nm, 757 nm e 951 nm, respetivamente. Verificou-se que a rugosidade do elétrodo A2\_FeCl<sub>3</sub> é inferior à camada inicial da prata impressa, o que sugere que houve um alisamento da superfície da prata com o tratamento. Já o método da eletrodeposição provocou um efeito inverso como se pode verificar pelo aumento do valor da rugosidade obtido.

O elétrodo impresso (Figura 25 D) apresentou um valor de rugosidade média de 3062 nm, sendo este valor superior aos restantes, possivelmente devido ao processo de impressão e/ou às características da tinta aplicada, como por exemplo, a dimensão das partículas nela contidas.

## 5.2 Conclusões

Os testes de desempenho dos elétrodos de referência apresentados são importantes para garantir a fiabilidade da medida eletroquímica.

Os três métodos desenvolvidos para a produção de um eletrodo de referência de Ag/AgCl estável e de dimensões reduzidas revelaram ser adequados, originando elétrodos com respostas estáveis e reprodutíveis ao longo do tempo. Contudo, os dois métodos de oxidação da prata apresentaram limitações quanto à sua utilização, mostraram ser mais suscetíveis a serem afetados pelas condições da solução de analito, ao contrário do eletrodo impresso.

A presença em grande quantidade de Ag/AgCl no eletrodo impresso conduziu a um potencial estável e reprodutível para diferentes soluções de KCl, tendo-se obtido uma resposta perto da de Nernst para as três medições realizadas, apresentando boas características para ser utilizado no sensor de pH.

Em comparação com os elétrodos de referência convencionais, o tempo de vida útil destes elétrodos é menor, devido ao seu contacto direto com a solução amostra. Contudo, é importante referir que estes elétrodos apresentam também vantagens, como terem um custo consideravelmente menor e não estão encapsulados, apresentam um menor tamanho, e são facilmente produzidos em larga escala.

## 6. Eléctrodo indicador

### 6.1 Eléctrodo indicador de dióxido de estanho dopado com flúor

Na Figura 26 está representado um filme de FTO depositado num substrato de vidro. É possível observar uma superfície com um aspeto granulado e não uniforme, não sendo possível afirmar que foi obtido um filme.

O principal problema deste filme é a sua elevada instabilidade, uma vez que, com o tempo perdia a adesão ao substrato de vidro, mesmo sem qualquer contacto soluções, e perdiam a sua condutividade.

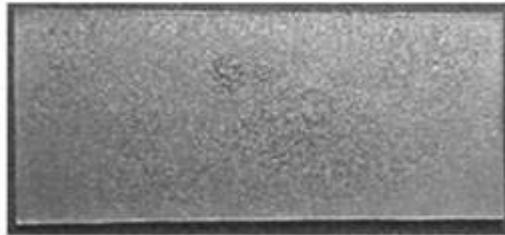


Figura 26. FTO depositado num substrato de vidro, obtido utilizando o aerógrafo

Apesar do FTO não ser empregue como eléctrodo indicador pelos motivos acima referidos, fez-se a caracterização morfológica da sua superfície por SEM/EDS, permitindo deste modo confirmar quais os elementos existentes.

## Caracterização morfológica do eletrodo indicador de FTO por SEM-EDS

Na Figura 27 estão ilustradas as micrografias obtidas por SEM e espectro EDS, respetivamente, para o FTO.

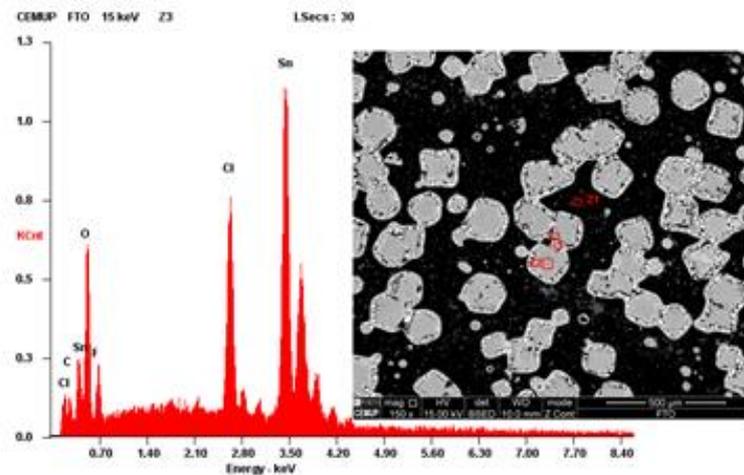


Figura 27. Microscopia SEM e espectro EDS do FTO

A microscopia SEM permite observar uma deposição não uniforme, parecendo ocorrer uma aglomeração em determinadas zonas do substrato. No espectro EDS surgem elementos previstos como fluor, estanho, oxigénio e cloro. Foi ainda possível verificar que o estanho surgia com maior abundância na zona que rodeia os pequenos aglomerados, sendo estes constituídos essencialmente por cloro, confirmando a distribuição não uniforme dos elementos à superfície. O pico do carbono é derivado da fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao suporte.

Uma vez que este filme não se revelou adequado para o trabalho a desenvolver, não foram realizadas outras caracterizações tanto morfológicas como eletroquímicas do mesmo.

## 6.2 Eléctrodo indicador de óxido de ruténio

O óxido de ruténio revelou ser apropriado para ser estudado como eléctrodo indicador, uma vez que, ao contrário do FTO, apresentou estabilidade após deposição, uma boa aderência ao substrato de vidro, e permanecia um filme condutor mesmo após o contacto com soluções aquosas.

Este filme foi depositado usando tanto o atomizador como o aerógrafo.

Na Figura 28 encontram-se representados dois substratos de vidro com o óxido de ruténio depositados pelos dois métodos.

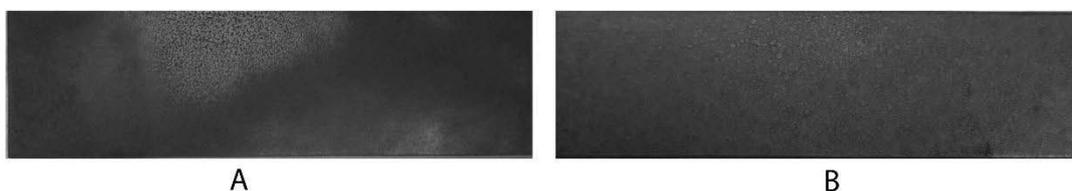


Figura 28. Filme de ruténio depositado usando A) atomizador e B) aerógrafo

Pela análise da Figura 28 é possível observar que a deposição utilizando o aerógrafo leva a uma superfície mais uniforme, sendo mais fácil de focar a área onde se pretende fazer a deposição por este método evitando perdas desnecessárias de solução. O atomizador resultou numa deposição menos uniforme, uma vez que era mais difícil de direccionar o *spray*, e implicou um maior gasto de solução.

Assim, todas as deposições foram executadas utilizando o aerógrafo.

Uma vez que se pretendia obter um filme contínuo e uniforme foi necessário estudar o número de camadas a depositar para a sua obtenção. Assim, foram feitas várias deposições, tendo sido analisada entre cada uma a morfologia da superfície por microscopia ótica e perfilometria, e a condutividade através da medição da resistência de folha. Posteriormente, foi realizada uma análise da morfologia da superfície por SEM – EDS, para a identificação dos elementos presentes.

Na Tabela 5 encontra-se a designação atribuída a cada camada depositada.

Tabela 5. Designação do número de camadas de RuO<sub>2</sub> depositadas

Nº de camadas depositadas	Designação atribuída
1 Camada	Ru_1C
2 Camadas	Ru_2C
3 Camadas	Ru_3C
4 Camadas	Ru_4C
5 Camadas	Ru_5C
6 Camadas	Ru_6C
7 Camadas	Ru_7C

### 6.2.1 Medição da resistência de folha do eléctrodo indicador de óxido de ruténio

Na Tabela 6 encontram-se os valores de resistência superficial obtidos para cada camada. Para 7 camadas foi necessário diminuir a tensão aplicada pelo aparelho de medição, pois a amostra era muito condutora.

Tabela 6. Resistência obtida para os diferentes números de camadas depositadas

Nº de camadas depositadas	Tensão aplicada / (V)	Resistência medida / ( $\Omega$ /sq)
Ru_1C		15053,76
Ru_2C		2159,23
Ru_3C	$V_{\min} = - 0,5$	653,09
Ru_4C	$V_{\max} = 0,5$	270,91
Ru_5C		72,39
Ru_6C		31,82
Ru_7C	$V_{\min} = - 0,1$ $V_{\max} = 0,1$	22,013

Os valores da Tabela 6 encontram-se representados no Gráfico 9 sendo visível o decréscimo da resistência média medida com o aumento do número de camadas, ou seja, estamos perante um filme cada vez mais condutor, sendo este comportamento o previsto pela equação 10.

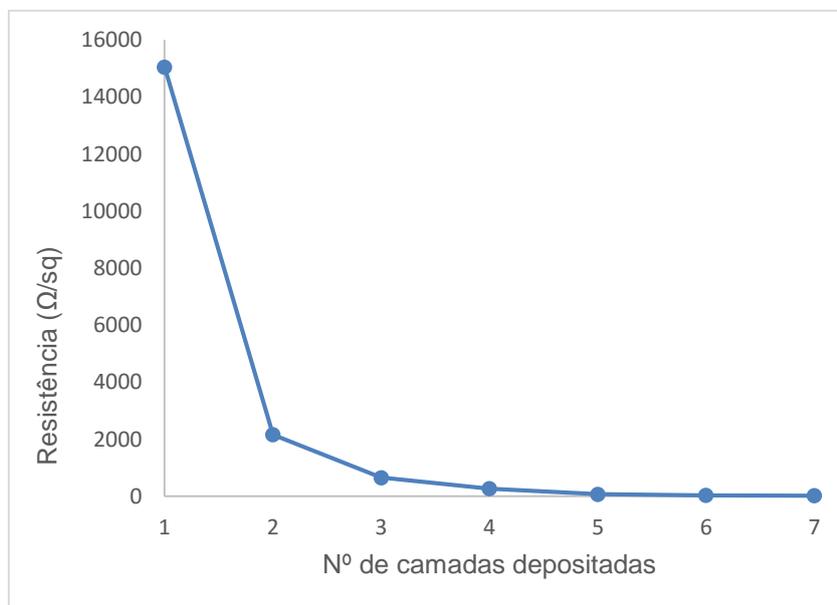


Gráfico 9. Valor de resistência média medida em função do número de camadas de óxido de ruténio depositadas

A condutividade obtida para uma deposição final de 7 camadas foi de semelhante à obtida por um estudo realizado [15]. Neste estudo foi realizada a deposição de um filme fino de óxido de ruténio hidratado por um método diferente ao aplicado nesta tese (deposição por banho químico), tendo sido obtida uma resistência de 22  $\Omega$ .

De modo a avaliar se o contacto com diferentes meios afetava a estabilidade da condutividade do filme com 7 camadas, este foi mergulhado em dois meios, um ácido (pH 2) e um básico (pH 10). Após cada contacto com as soluções foi novamente medida a condutividade, e posteriormente analisada a superfície por microscopia ótica.

Tabela 7. Resistência medida após o contacto com um meio ácido e outro básico

Nº de camadas depositadas	Nº de vezes imerso em meio ácido e básico	Resistência medida / ( $\Omega$ /sq)
<b>Ru_7C</b>	1	17,95
	2	19,77
	3	20,60
	4	24,21
	5	23,06
	6	24,68
<b>Média</b>		21,71

Pela Tabela 7 observa-se que entre a 1ª e a 4ª medição os valores de resistência medidos aumentam em cerca de  $2 \Omega \pm 0,02$ . Após a 4ª medição o valor de resistência manteve-se praticamente constante levando por isso a concluir que o possível desgaste da camada já tinha ocorrido na sua totalidade, atingindo-se então um patamar de estabilidade. O decréscimo da resistência entre a 4ª e a 5ª medição pode ter resultado de alguma contaminação presente na zona do substrato utilizado para as medições.

Estes resultados levam a acreditar que o uso contínuo do 'filme' irá originar um desgaste na sua superfície podendo este vir a ficar inutilizado após um certo tempo de uso, e consoante o número de camadas existentes.

## 6.2.2 Caracterização morfológica do eletrodo indicador de óxido de rutênio por microscopia ótica

Na Figura 29 estão representadas as imagens obtidas por microscopia ótica para cada camada depositada.

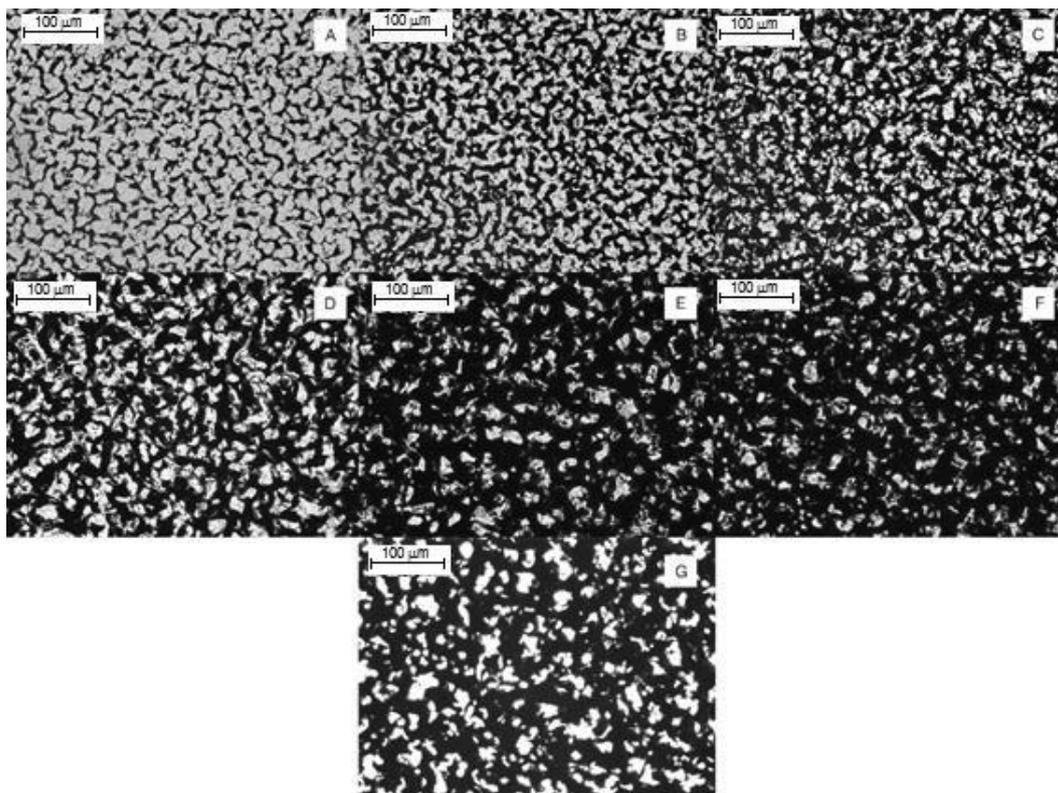


Figura 29. Imagens de microscopia ótica do número de camadas depositadas: A) Ru\_1C; B) Ru\_2C; C) Ru\_3C; D) Ru\_4C; E) Ru\_5C; F) Ru\_6C; G) Ru\_7C

Pela análise das imagens de microscopia ótica (Figura 29) é possível observar que até 5 camadas (Figura 29 – E) há diferenças significativas na superfície do filme. À medida que o número de camadas depositadas vai aumentando há uma diminuição da luz que atravessa o substrato, sendo visível um maior número de zonas escuras, resultado de uma maior camada de rutênio depositada.

Entre 6 e 7 camadas (Figura 29 – F e G) já não se verificam diferenças significativas, aparentando ter ocorrido perda da estabilidade mecânica do filme.

Na Figura 30 encontram-se representadas as imagens obtidas por microscopia ótica para o filme com 7 camadas após estar em contacto com um meio ácido e outro básico.



Figura 30. Imagens de microscopia ótica obtidas para o elétrodo Ru\_7C: onde 1- 6 representa o número de imersões realizadas

Pela Figura 30 é possível verificar que à medida que o elétrodo vai sendo utilizado há perdas na camada de ruténio depositadas. Entre as medições 1 – 4 observa-se um aumento da luz que passa pela superfície do vidro, e consequentemente uma diminuição das zonas escuras correspondentes ao ruténio depositado. Contudo, esta alteração parece estagnar após a 4ª medição, não sendo visíveis diferenças significativas entre as medições 5 – 6.

Também no óxido de rutênio não podemos afirmar estar perante um filme, uma vez que, não se obteve uma deposição uniforme, sem quaisquer falhas.

### 6.2.3 Caracterização morfológica do do elétrodo indicador de óxido de rutênio por SEM-EDS

Na Figura 31 estão ilustradas as micrografias obtidas por SEM e o respetivo espectro EDS do elétrodo indicador.

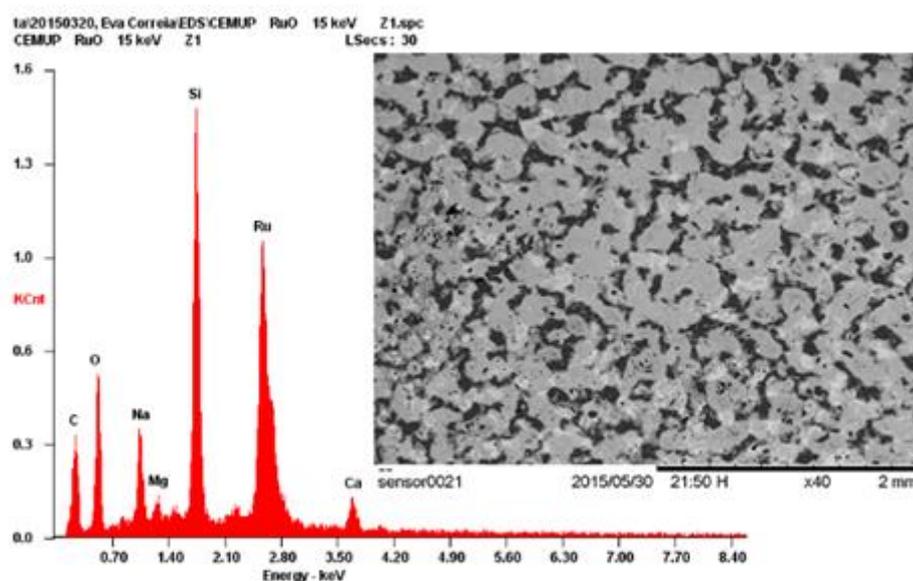


Figura 31. Micrografias obtidas por SEM e espectro EDS do elétrodo indicador.

É possível verificar que a superfície não é totalmente uniforme, possivelmente consequência de uma diferença na adesão da solução líquida depositada no vidro durante o processo de pulverização. Este tipo de problema surgiu também para Khachane, que se deparou no seu trabalho com grandes fendas nos filmes de  $\text{RuO}_2$  [46]. Uma das formas de contornar este problema seria testar um método de deposição diferente de modo a ser possível verificar se originava uma deposição mais uniforme. Contudo, utilizar métodos mais precisos implicava um custo mais dispendioso, não tendo sido por isso possível realizar esses mesmos ensaios.

No espectro EDS está presente o pico do rutênio e de elementos característicos do substrato utilizado.

## 6.2.4 Caracterização morfológica do do eléctrodo indicador de óxido de ruténio por perfilometria

Na Figura 32 encontram-se representados os perfis de espessura para as diferentes camadas do eléctrodo indicador desenvolvido. Para cada camada foram feitas 3 varreduras em zonas diferentes do substrato, apresentando-se os restantes gráficos no anexo II.

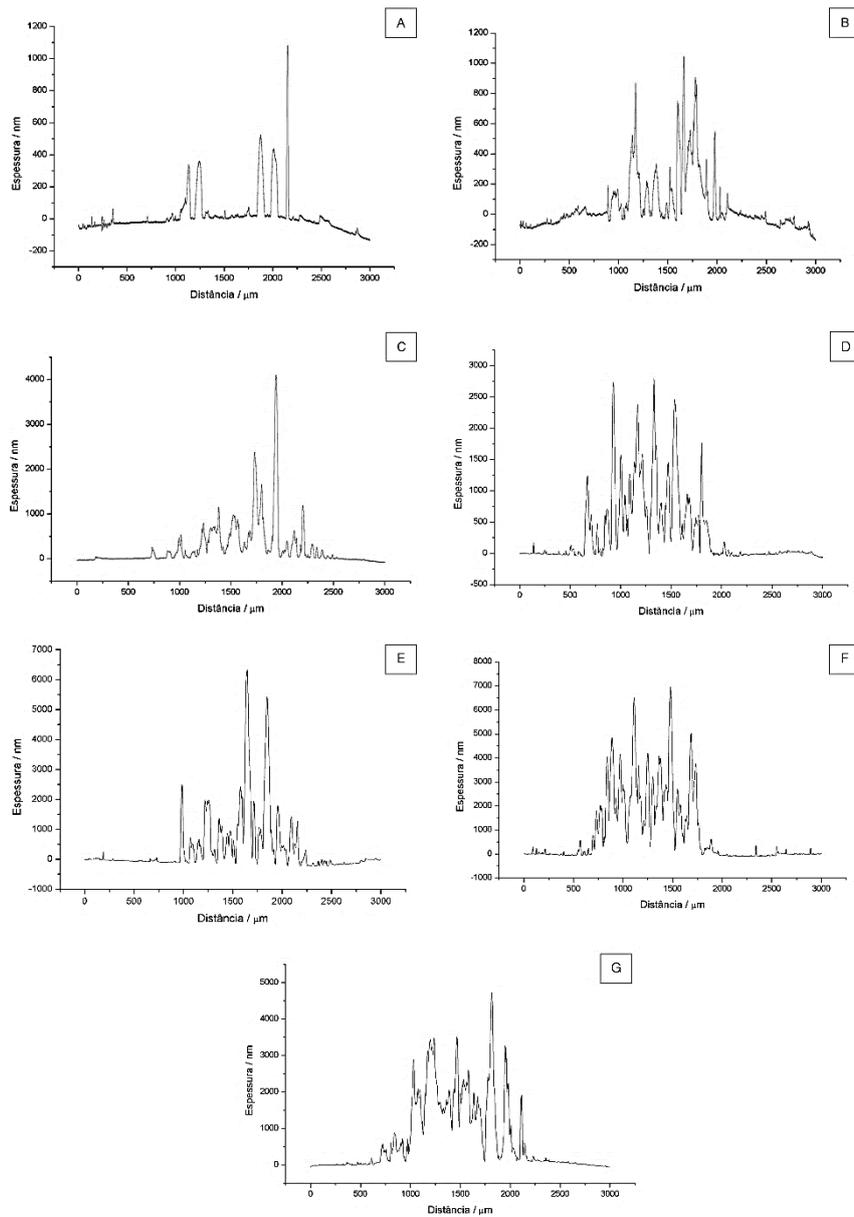


Figura 32. Perfis de espessura dos eléctrodos indicadores: A) Ru\_1C; B) Ru\_2C; C) Ru\_3C; D) Ru\_4C; E) Ru\_5C; F) Ru\_6C; G) Ru\_7C

Estes ensaios confirmaram os resultados da microscopia ótica, uma vez que, não foi possível identificar a presença de um filme contínuo e, por consequência, as medições de espessura não são representativas. A espessura média medida para os elétrodos Ru\_1C, Ru\_2C, Ru\_3C, Ru\_4C Ru\_5C, Ru\_6C e Ru\_7C foi 115 nm, 248 nm, 656 nm, 779 nm, 998 nm, 1561 nm e 1788 nm, respetivamente.

Foi também analisada a rugosidade em função do número de camadas depositadas. Os perfis de rugosidade estão representados na Figura 33.

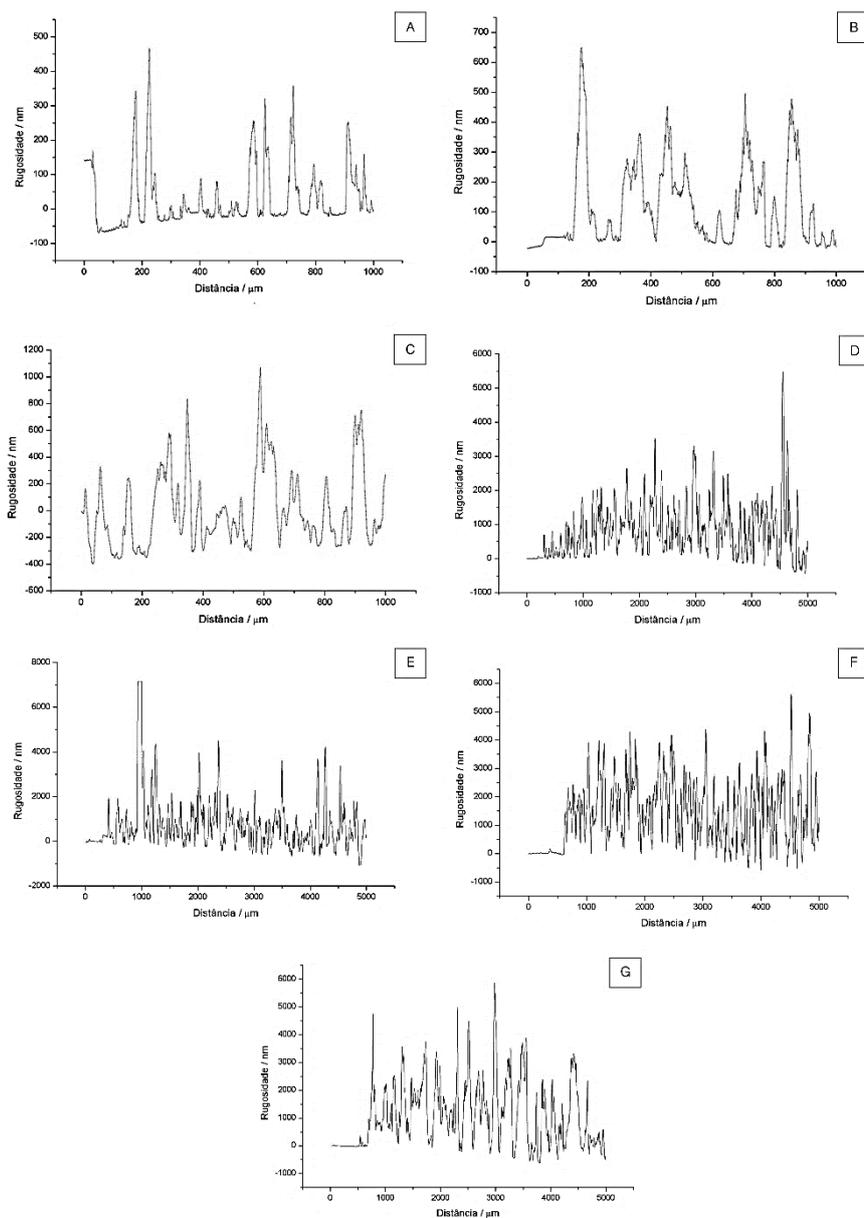


Figura 33. Perfis de rugosidade dos elétrodos indicadores: A) Ru\_1C; B) Ru\_2C; C) Ru\_3C; D) Ru\_4C; E) Ru\_5C; F) Ru\_6C; G) Ru\_7C

À medida que o número de camadas depositadas é maior surgem mais picos no perfil obtido, isto é, quanto maior o número de camadas maior a rugosidade obtida. A rugosidade média obtida para os elétrodos Ru\_1C, Ru\_2C, Ru\_3C, Ru\_4C, Ru\_5C, Ru\_6C e Ru\_7C foi de 70 nm, 151 nm, 259 nm, 540 nm, 680 nm, 954 nm e 985, respetivamente.

### 6.3 Conclusões

O aumentando o número de camadas origina um filme mais condutor, bem como uma superfície mais uniforme. Pelas análises de microscopia ótica e perfilometria, foi possível verificar que não tínhamos um filme uniforme existindo falhas na superfície. Estas falhas podem ter sido derivadas do método de deposição, uma vez que, as micropartículas sofriam dispersão para outras regiões que não a de interesse.

A partir de 6 camadas já não se verificou melhorias na uniformidade da superfície. Apesar de um maior número de camadas levar a um 'filme' mais condutor, pulverizar mais do que 3 camadas não é viável não só pelo gasto dispendioso de solução, bem como devido ao tempo necessário para a deposição.

O desgaste ocorrido no filme após contacto contínuo com diferentes soluções poderá afetar as medições quando este for empregue para medições de pH, uma vez que, no decorrer das medições a condutividade do mesmo poderá sofrer alterações originando leituras incorretas. Contudo, devido a restrições impostas pelo âmbito e calendarização do plano de trabalho não foi possível estudar um método para garantir a proteção deste elétrodo, e como tal será um desafio a abordar nos trabalhos futuros.

## 7. Caracterização do sensor de pH combinado

Para se obter o sensor de pH combinado, foi primeiramente realizada a deposição do eletrodo indicador de óxido de rutênio por pulverização utilizando o aerógrafo e posteriormente, imprimiu-se por serigrafia a tinta de prata e a tinta de prata e cloreto de prata obtendo-se assim o eletrodo de referência. A tinta de prata permite estabelecer o contacto com os dois eletrodos, como se pode verificar pela Figura 34.

O número de deposições utilizadas na criação do eletrodo indicador variou entre 3 a 7 camadas, não tendo sido desenvolvidos sensores com uma e duas camadas, uma vez que, pelas medições de resistência de folha verificou-se que eram muito pouco condutores, e pela análise de microscopia ótica estes davam origem a camadas pouco uniformes havendo rapidamente perda do material à superfície.

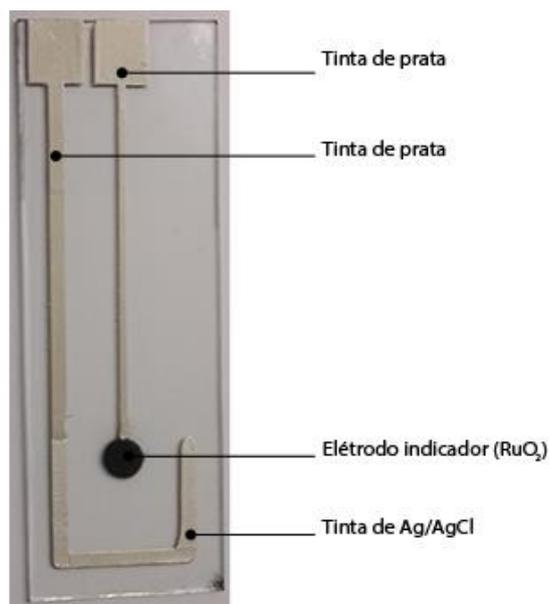


Figura 34. Medidor de pH combinado desenvolvido

## 7.1 Avaliação da resposta do sensor ao pH – Potenciometria

Os sensores desenvolvidos combinando os dois elétrodos no mesmo substrato foram caracterizados eletroquimicamente, medindo-se a sua resposta (pH e potencial) em soluções tampão com pH entre 2-10, adaptando o sistema de medição a um medidor de pH de bancada. O pH das soluções tampão foi previamente validado utilizando um medidor comercial.

Antes da caracterização de cada sensor, este foi utilizado na calibração do medidor de pH.

As áreas do elétrodo indicador e de referência foram aproximadamente 20 mm<sup>2</sup> e 90 mm<sup>2</sup>, respetivamente (ver Figura 34). A projeção do *design* deste sensor foi baseada no produto *Ceramic Patterned Electrodes* da *Pine Research Instrumentation*, que já tinha sido utilizado como molde para o desenvolvimento de um sensor de pH no trabalho desenvolvido por Sardarinejad [66].

As respostas  $\Delta E = f(\text{pH})$  correspondentes a cada sensor desenvolvido e ao sensor comercial encontram-se representados nos Gráfico 10 a 14, e os respetivos dados de ajuste extrapolados dos gráficos na Tabela 8.

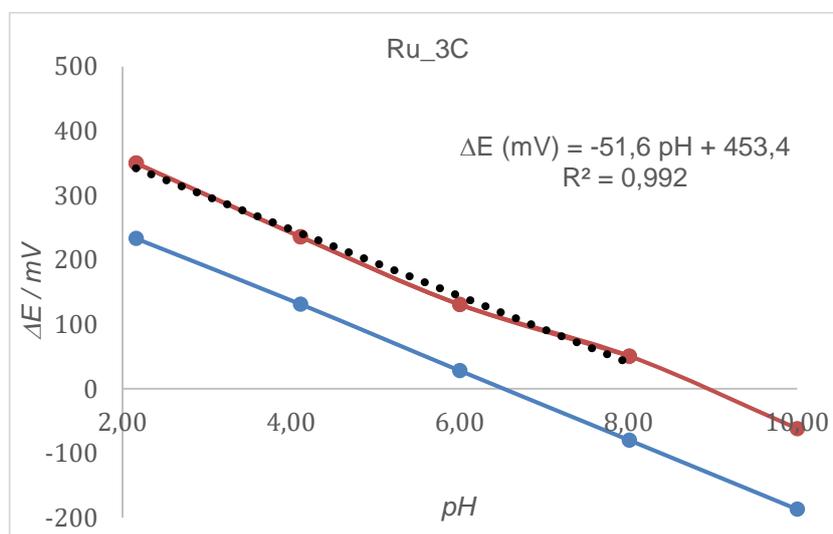


Gráfico 10. Sensor desenvolvido com 3 camadas no elétrodo indicador

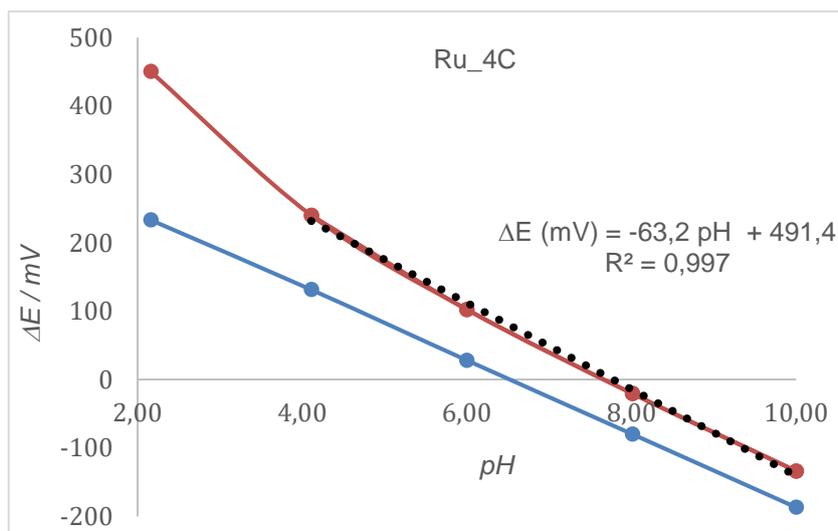


Gráfico 11. Sensor desenvolvido com 4 camadas no eletrodo indicador

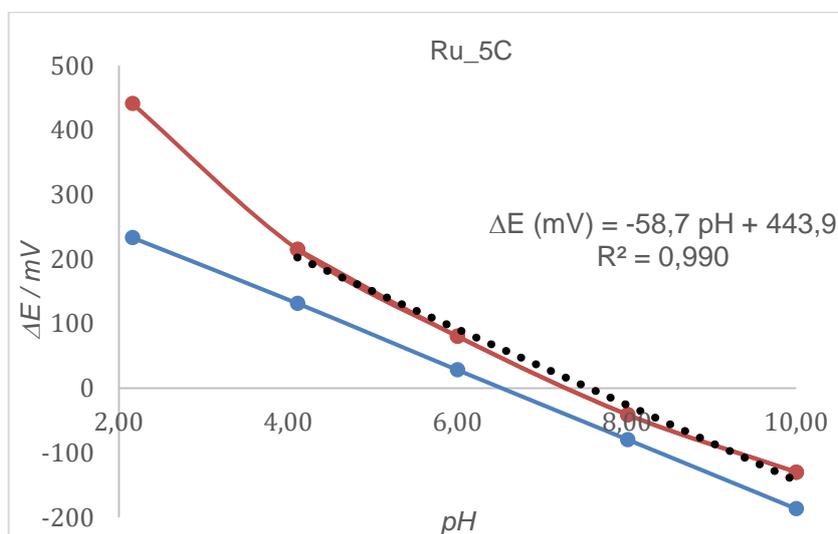


Gráfico 12. Sensor desenvolvido com 5 camadas no eletrodo indicador

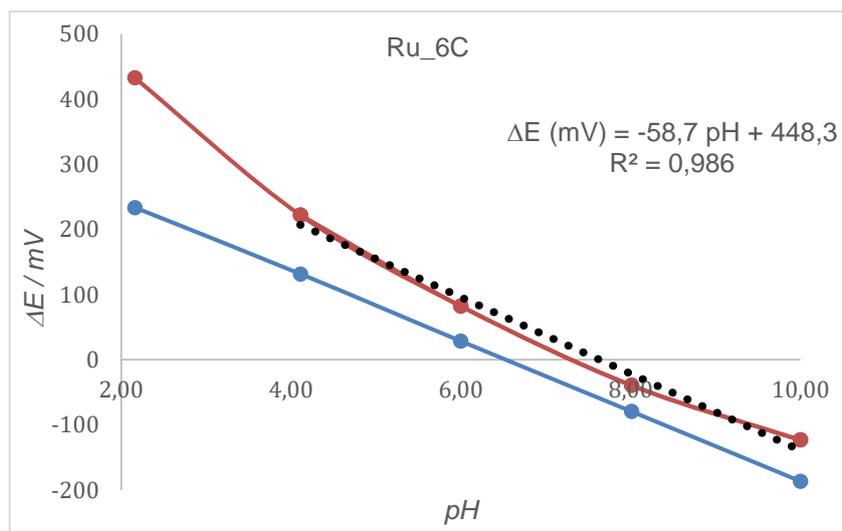


Gráfico 13. Sensor desenvolvido com 6 camadas no eletrodo indicador

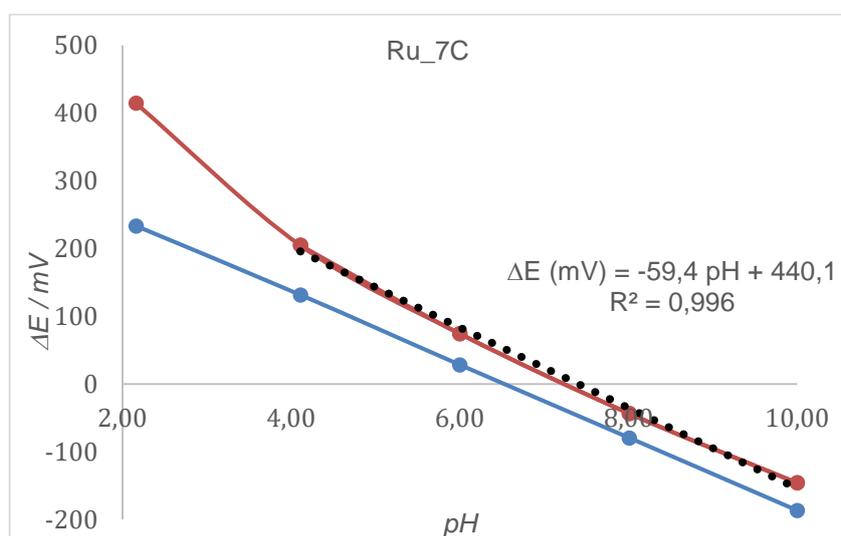


Gráfico 14. Sensor desenvolvido com 6 camadas no eletrodo indicador

Tabela 8. Declive, ordenada na origem e erro médio quadrático, obtidos para cada um dos sensores desenvolvidos

Sensor	Declive / mV	Ordenada na origem	Erro médio quadrático – R <sup>2</sup>
Comercial	- 53,7	350,6	1
Ru_3C	- 51,8	453,4	0,992
Ru_4C	- 63,2	491,4	0,997
Ru_5C	- 58,7	443,9	0,990
Ru_6C	- 58,7	448,3	0,986
Ru_7C	- 59,4	440,1	0,996

Apesar do comportamento linear, após a calibração, por vezes observou-se um desfasamento entre o valor do pH das soluções. Para se obter os parâmetros das

retas correspondentes a cada um dos sensores foram apenas utilizados quatro dos cinco pontos representados, pontos esses onde comportamento se mantinha linear, de modo a se obter valores mais corretos.

É possível observar pelos Gráfico 10 a 14 e pela Tabela 8 que o sensor Ru\_3C foi de todos o que exibiu um comportamento mais adequado, tendo apresentado um comportamento muito próximo do linear, e uma resposta próxima da de *Nernst*.

Apesar dos valores da Tabela 8 sugerirem um comportamento ideal da maioria dos sensores, uma vez que, apresentam um comportamento próximo do de *Nernst*, foi possível verificar, para os sensores com um maior número de camadas no elétrodo indicador, desvios à linearidade para meios muito ácidos. Uma das formas de tentar corrigir este efeito seria através da implementação de um circuito de amplificação ou do uso de um filtro, contudo esta hipótese não foi possível de ser testada.

Tendo em conta os resultados obtidos concluiu-se que o sensor com a resposta perto da ideal e melhor desempenho foi o Ru\_3C, isto é, utilizando-se três camadas no elétrodo indicador.

É importante salientar que o desenvolvimento de sensores com mais do que três camadas implica um maior gasto de solução e exige mais tempo, sendo o seu fabrico mais dispendioso.

Tendo em conta os resultados obtidos desenvolveram-se sensores apenas com 3 camadas mas alterou-se a área não só do elétrodo indicador como de referência, de modo a avaliar a influência destes parâmetros no desempenho do sensor.

Os sensores com diferentes geometrias desenvolvidos encontram-se na Figura 35, e as respetivas dimensões na Tabela 9.

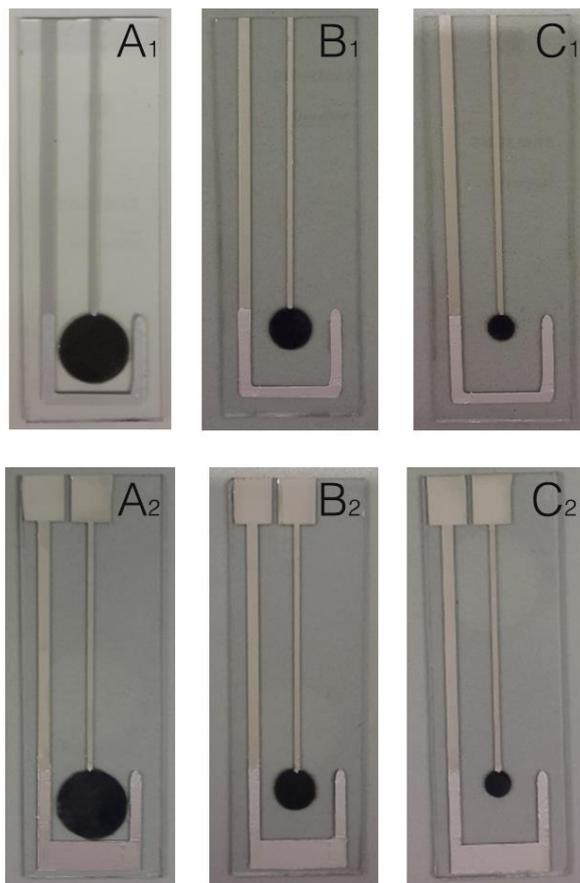


Tabela 9. Dimensões dos sensores desenvolvidos, onde  $A_{RU}$  é a área do eletrodo indicador e  $A_{ER}$  é a área do eletrodo de referência

Sensor	Dimensões / $\text{mm}^2$
A1	$A_{RU} = 143 \text{ mm}^2$ $A_{ER} = 90 \text{ mm}^2$
B1	$A_{RU} = 38 \text{ mm}^2$ $A_{ER} = 90 \text{ mm}^2$
C1	$A_{RU} = 20 \text{ mm}^2$ $A_{ER} = 90 \text{ mm}^2$
A2	$A_{RU} = 143 \text{ mm}^2$ $A_{ER} = 163 \text{ mm}^2$
B2	$A_{RU} = 53 \text{ mm}^2$ $A_{ER} = 163 \text{ mm}^2$
C2	$A_{RU} = 20 \text{ mm}^2$ $A_{ER} = 163 \text{ mm}^2$

Figura 35. Eléttodos desenvolvidos com diferentes geometrias

As respetivas respostas  $\Delta E = f(\text{pH})$  correspondentes a cada sensor da Figura 35 encontram-se representadas nos Gráfico 155 a 20 e os respetivos dados de ajuste extrapolados dos gráficos na Tabela 10.

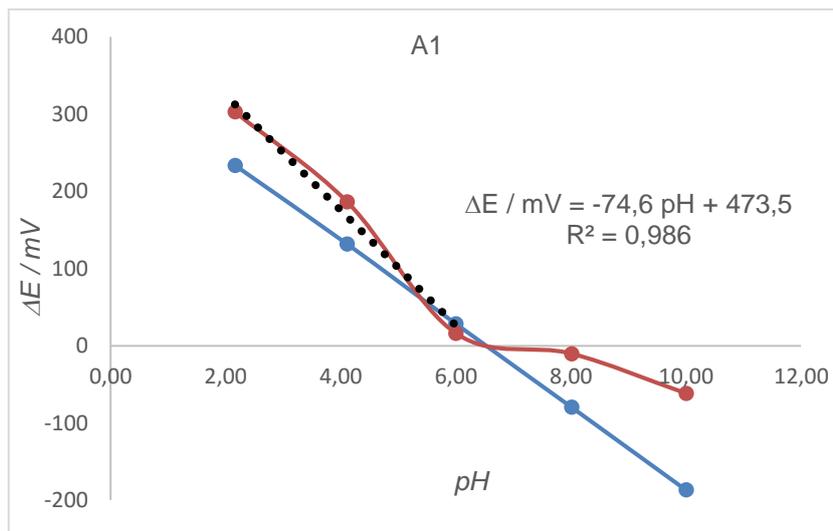


Gráfico 15. Sensor A1 desenvolvido e respetiva resposta

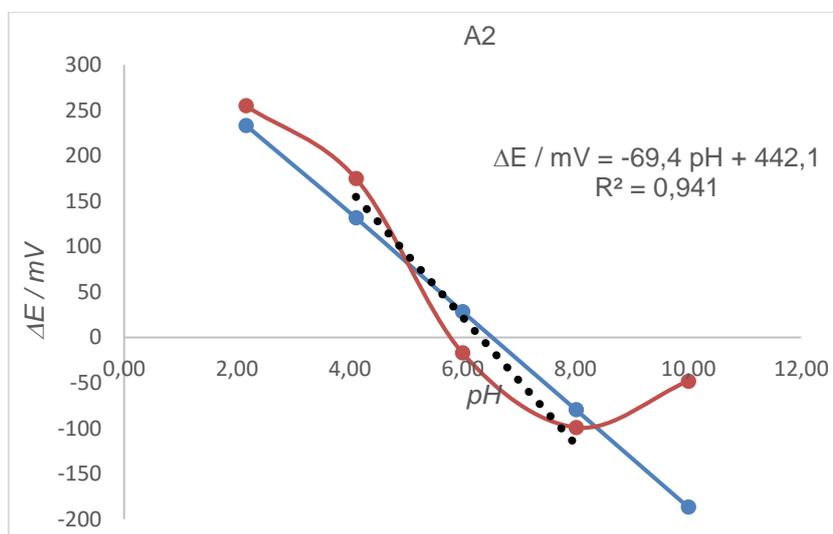


Gráfico 16. Sensor A2 desenvolvido e respetiva resposta

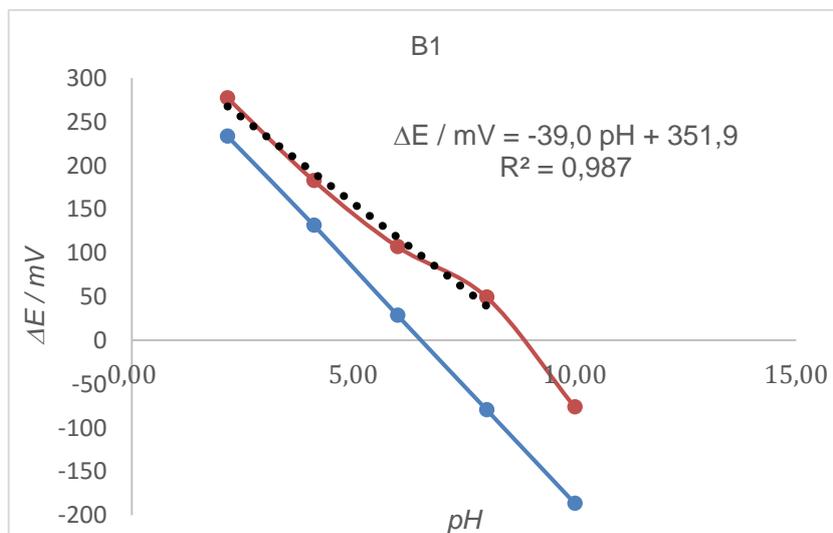


Gráfico 17. Sensor B1 desenvolvido e respetiva resposta

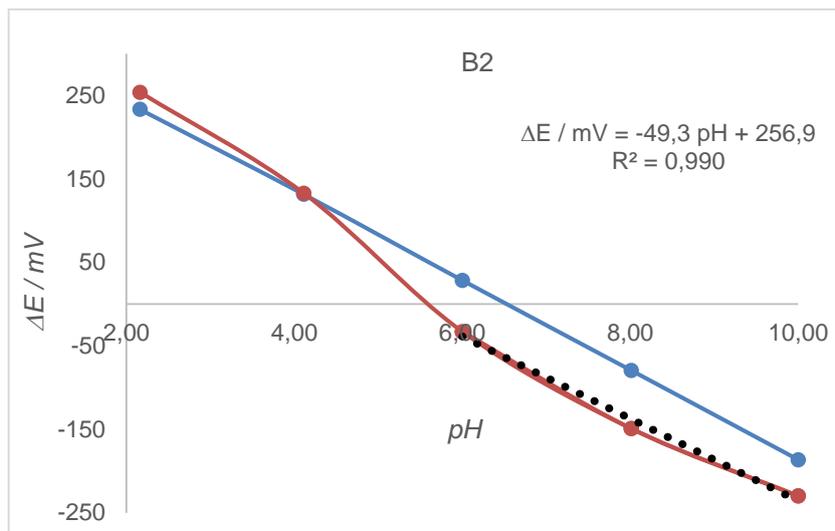


Gráfico 18. Sensor B2 desenvolvido e respetiva resposta

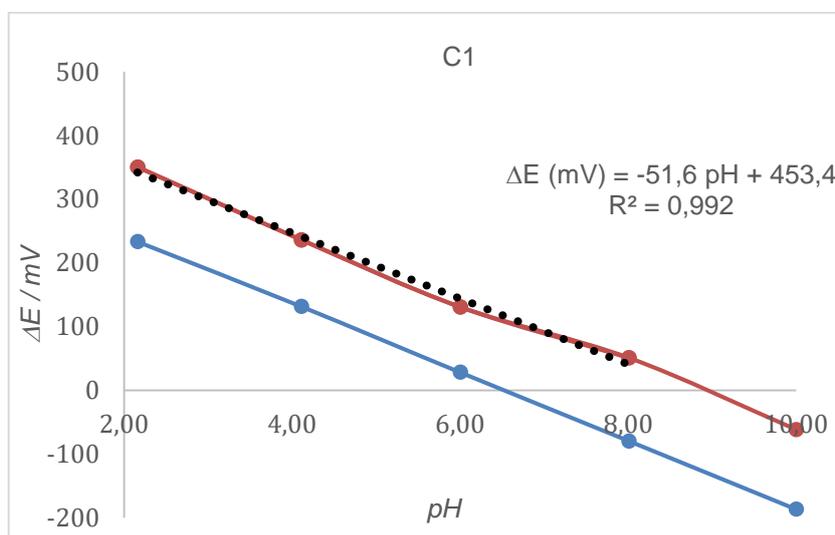


Gráfico 19. Sensor C1 desenvolvido e respetiva resposta

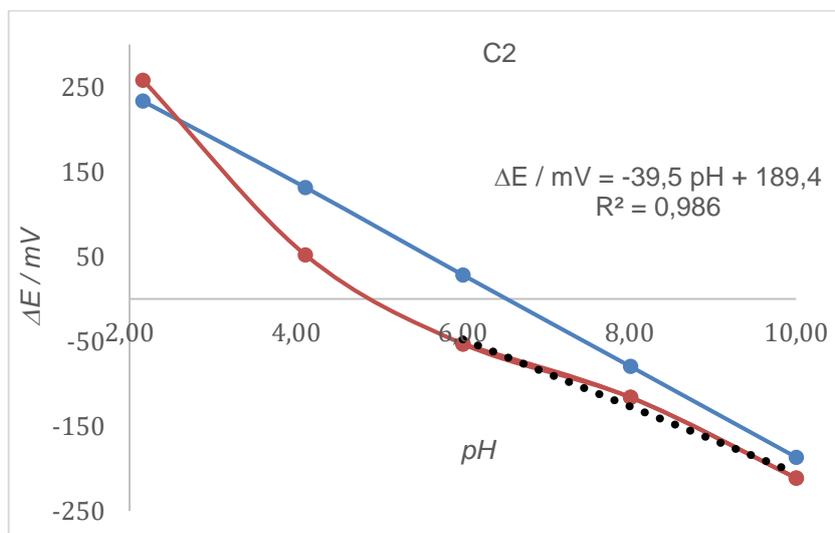


Gráfico 20. Sensor C2 desenvolvido e respetiva resposta

Tabela 10. Declives, ordenadas na origem e erros quadráticos, obtidas para cada um dos sensores desenvolvidos

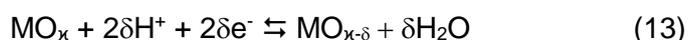
Sensor	Declive / mV	Ordenada na origem	Erro médio quadrático – R <sup>2</sup>
Medidor Comercial	- 53,7	350,6	1
A1	- 74,6	473,5	0,986
B1	- 39,0	351,9	0,987
C1	- 51,6	453,4	0,992
A2	- 69,4	442,1	0,941
B2	- 49,3	256,9	0,990
C2	- 39,5	189,4	0,986

Neste caso, apenas foram utilizados três dos cinco pontos representados para se obter os parâmetros das retas correspondentes a cada um dos sensores, exceto para o sensor B1 onde foram utilizados quatro pontos, uma vez que, estes sensores exibiam perdas na linearidade mais cedo.

Foi possível constatar que o aumento da área do elétrodo indicador não se traduziu numa medição ideal. Os dois sensores cujos elétrodos indicadores apresentavam maiores dimensões, A1 e A2, revelaram falhas na medição e perdas na linearidade bastante acentuadas.

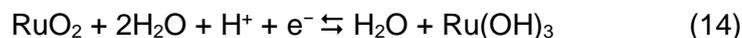
Os novos sensores testados originaram respostas com um comportamento não linear, tendo-se constatado que a utilização de um elétrodo indicador de grandes dimensões originou um comportamento instável dos sensores, em comparação com os sensores cujos elétrodos indicadores apresentavam menores dimensões. Na base deste problema poderá estar a proximidade entre o elétrodo indicador e o elétrodo de referência, à medida que temos sensores com maiores áreas.

Os mecanismos gerais que descrevem a resposta de óxidos metálicos para pH foram propostos por diferentes autores [4, 66, 67]. Estes envolvem uma resposta de pH potenciométrica resultante de um equilíbrio entre duas fases contínuas de óxido ou pela intercalação de espécies na estrutura do óxido. McMurray [68] usa a teoria da 'intercalação de oxigénio' de Fog [4] para explicar a resposta do dióxido de rutênio ao pH. O mecanismo é apresentado como o equilíbrio proposto na equação 13:



Onde  $\delta$  corresponde à intercalação de oxigénio intersticial,  $\text{MO}_x$  é o óxido metálico superior e  $\text{MO}_{x-\delta}$  é o óxido metálico inferior [66, 68].

O autor Sardarinejad [66] explica o mecanismo que regula o equilíbrio redox entre dois óxidos de rutênio insolúveis, baseando-se na explicação sugerida pelos diagramas de Pourbaix [69], que é regido pela reação:



Durante o processo de carga de descarga, os prótons e os eletrões são transferidos entre o  $\text{RuO}_2$  e solução eletrolítica. Assim, é desejável ter alta condutividade eletrónica, bem como elevada condutividade de prótons [15].

## 7.2. Conclusões

Pelos estudos de potenciometria realizados verificou-se que nenhum dos sensores se revelou totalmente funcional, uma vez que, alguns exibiram fraca linearidade e demonstraram falhas e alguma instabilidade ao longo das medições.

Pela análise das diferentes geometrias estudadas verificou-se que o sensor representado na Figura 34 foi o que exibiu um comportamento mais adequado, não só não só em termos de linearidade, como também na sua capacidade de diferenciação dos diferentes meios de pH.

O uso de três camadas no elétrodo indicador revelou ser o mais adequado, tendo-se verificado que apesar de maior número de camadas originar um filme mais condutor, não leva a um melhor desempenho por parte do sensor.

Os sensores foram testados mais do que uma vez, tendo-se repetido as medições, contudo estes relevaram perda de estabilidade, tendo sido obtidas respostas diferentes das iniciais, com uma maior instabilidade e perda de linearidade. Este resultado pode resultar do desgaste ocorrido no filme de óxido de rutênio após o contacto contínuo com os diferentes meios de medição, e ainda pelo facto de este não se encontrar protegido, ficando exposto às condições do meio.

## 8. Conclusões

Os objetivos deste trabalho foram cumpridos parcialmente, tendo sido possível obter um sensor de pH funcional, sendo que no entanto este não apresentou ainda todas as propriedades desejadas, nomeadamente elevada flexibilidade. As dimensões do sensor criado podem ainda ser otimizadas para se obterem menores dimensões.

Foram preparados dois elétrodos por duas técnicas diferentes, nomeadamente aplicação da serigrafia para o desenvolvimento do eletrodo de referência de Ag/AgCl e criação de um filme fino para o eletrodo indicador de óxido de ruténio, através de pulverização com pirólise utilizando para isso um aerógrafo.

O eletrodo de referência desenvolvido apesar de ser mais suscetível a agressões do meio apresenta vantagens relativamente ao eletrodos de referência convencionais, como ter um custo consideravelmente menor, ter menores dimensões, e ser facilmente produzido em larga escala.

O eletrodo indicador aplicado neste trabalho pode ser produzido facilmente, sendo a técnica utilizada para o seu desenvolvimento prática e relativamente rápida. Contudo, como a deposição da solução precursora exigia temperaturas elevadas não foi possível encontrar nem testar a sua aplicação num substrato flexível compatível com este processo (i.e. kapton) durante o período da realização deste trabalho, e consequentemente não se tornou possível proceder à criação de um sensor de pH em substratos flexíveis e testar a sua estabilidade mecânica e o seu desempenho.

A obtenção de um filme contínuo de óxido de ruténio não foi conseguida, verificando-se, pelos diferentes estudos realizados, que se obteve sempre uma superfície não uniforme.

Foram desenvolvidos vários sensores combinando no mesmo substrato de vidro o eletrodo indicador e o de referência, tendo sido estudada a sua capacidade de serem utilizados na medição de pH. Nenhum dos sensores criados se revelou completamente funcional, tendo sido verificada instabilidade e falhas ao longo das medições. Através dos estudos realizados foi possível definir alguns parâmetros de trabalho, nomeadamente a utilização de três camadas para o eletrodo indicador. Os sensores que apresentavam esta característica exibiram um comportamento mais estável e foi possível obter uma resposta linear num intervalo de pH mais alargado.

Futuramente será necessário trabalhar na proteção do sensor através da aplicação de uma membrana (encapsulamento), de modo a eliminar possíveis origens de erros, e a obtenção de medições mais estáveis e reprodutíveis. Será ainda necessário otimizar a flexibilidade do sensor sem pôr em causa o seu desempenho.



## 9. Referências Bibliográficas

1. S.A., R.a., *pH Theory and Practice*. 2007, Radiometer analytical S.A. p. 38.
2. Pocrifka, L.A., et al., *Development of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (70-30) mol% for pH measurements*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **113**(2): p. 1012-1016.
3. Arida, H.A., A. Al-Hajry, and I.A. Maghrabi, *A Novel Solid-State Copper (II) Thin-Film Micro-Sensor Based on Organic Membrane and Titanium Dioxide Nano-Composites*. International Journal of Electrochemical Science, 2014. **9**(1): p. 426-434.
4. Fog, A. and R.P. Buck, *Electronic semiconducting oxides as pH sensors*. Sensors and Actuators, 1984. **5**(2): p. 137-146.
5. Wang, M., S. Yao, and M. Madou, *A long-term stable iridium oxide pH electrode*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002. **81**(2-3): p. 313-315.
6. Colombo, C., T. Kappes, and P.C. Hauser, *Coulometric micro-titrator with a ruthenium dioxide pH-electrode*. Analytica Chimica Acta, 2000. **412**(1-2): p. 69-75.
7. Russo, B. and G.Z. Cao, *Fabrication and characterization of fluorine-doped thin oxide thin films and nanorod arrays via spray pyrolysis*. Applied Physics A, 2008. **90**(2): p. 311-315.
8. Eftekhari, A., *pH sensor based on deposited film of lead oxide on aluminum substrate electrode*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003. **88**(3): p. 234-238.
9. Sutrave, D., et al., *Structural and Morphological properties of Ruthenium oxide Thin Films deposited by Sol-Gel Spin coating*. International Journal of ChemTech Research, 2014. **6**(3).
10. Yuqing, M., C. Jianrong, and F. Keming, *New technology for the detection of pH*. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2005. **63**(1): p. 1-9.
11. Maurya, D.K., A. Sardarinejad, and K. Alameh, *High-sensitivity pH sensor employing a sub-micron ruthenium oxide thin-film in conjunction with a thick reference electrode*. Sensors and Actuators a-Physical, 2013. **203**: p. 300-303.
12. Koncki, R. and M. Mascini, *Screen-printed ruthenium dioxide electrodes for pH measurements*. Analytica Chimica Acta, 1997. **351**(1-3): p. 143-149.
13. Shewale, P.S., S.I. Patil, and M.D. Uplane, *Preparation of fluorine-doped tin oxide films at low substrate temperature by an advanced spray pyrolysis*

- technique, and their characterization*. Semiconductor Science and Technology, 2010. **25**(11).
14. Elangovan, E. and K. Ramamurthi, *Studies on micro-structural and electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films from low-cost precursor*. Thin Solid Films, 2005. **476**(2): p. 231-236.
  15. Deshmukh, P.R., et al., *Supercapacitive performance of hydrous ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub> center dot nH(2)O) thin films synthesized by chemical route at low temperature*. Bulletin of Materials Science, 2013. **36**(7): p. 1171-1176.
  16. Hastings, A.B., *Acid-base measurements in vitro*. Annals of the New York Academy of Sciences, 1966. **133**(1): p. 15-24.
  17. Slyke, D.D.V., *SOME POINTS OF ACID-BASE HISTORY IN PHYSIOLOGY AND MEDICINE*. Annals of the New York Academy of Sciences, 1966. **133**(1): p. 5-14.
  18. Cracolice, M. and E. Peters, *17 - Acid Base (Proton Transfer) Reactions*, in *Introductory Chemistry: An Active Learning Approach*. 2012, Cengage Learning. p. 526.
  19. Califano, S., *Pathways to Modern Chemical Physics*. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 12.
  20. Szabadváry, F., R. Belcher, and L. Gordon, *History of Analytical Chemistry: International Series of Monographs in Analytical Chemistry*. 2013, Elsevier Science. p. 362-383.
  21. Button, V., *Principles of Measurement and Transduction of Biomedical Variables*. 2015, Elsevier Science. p. 84-89.
  22. Hudson, J., *14 - Electrometric Analysis*, in *The History of Chemistry*. 2012, Springer US.
  23. Inzelt, G., A. Lewenstam, and F. Scholz, *Handbook of Reference Electrodes*. 2013, Springer. p. 1-3.
  24. Atkins, P.W. and L. Jones, *Principios de Química : Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Bookman. p. 431-542.
  25. Aldrich, S.-. *Checking pH Electrode Functionality*. 2007: Labware Notes Archives. p. 2.
  26. Scientific, T., *pH Electrode Selection Handbook*. p. 32.
  27. Prichard, E. and R.E. Lawn, *Measurement of Ph*. 2003, Royal Society of Chemistry. p. 4.

28. Ekeltchik, I., et al., *Influence of buffer quality on pH measurement uncertainty: prediction and experimental evaluation*. Accreditation and Quality Assurance, 2002. **7**(10): p. 412-416.
29. Karlsson, A.H. and K. Rosenvold, *The calibration temperature of pH-glass electrodes: significance for meat quality classification*. Meat Science, 2002. **62**(4): p. 497-501.
30. Liptak, B.G., *Instrument Engineers' Handbook, Fourth Edition, Volume One: Process Measurement and Analysis*. 2003, Taylor & Francis. p. 1389-1390.
31. Lambrechts, M. and W. Sansen, *Biosensors: Microelectrochemical Devices*. 1992, Taylor & Francis. p. 30-41.
32. Das, D., *Biochemistry*. 1980, Academic Publishers. p. 192-197.
33. Kotz, J., P. Treichel, and J. Townsend, *20 - Principles of reactivity electron transfer reactions*, in *Chemistry and Chemical Reactivity*, C. Learning, Editor. 2008, Cengage Learning. p. 928.
34. Beckett, A.H. and J.B. Stenlake, *5-Electrochemical methods*, in *Practical Pharmaceutical Chemistry: Part II Fourth Edition*, A.C. Black, Editor. 1988, Bloomsbury Academic. p. 191.
35. Webster, J.G. and H. Eren, *59 - pH Measurement*, in *Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook, Second Edition: Electromagnetic, Optical, Radiation, Chemical, and Biomedical Measurement*. 2014, Taylor & Francis.
36. Haven, M.C., G.A. Tetrault, and J.R. Schenken, *Laboratory Instrumentation*. 1994, Wiley. p. 193-194.
37. Skoog, D., et al., *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 2013, Cengage Learning. p. 544.
38. Lakshminarayanaiah, N., *Membrane Electrodes*. 2012, Elsevier Science. p. 278-280.
39. Mikhelson, K., *Introductory Issues*, in *Ion-Selective Electrodes*. 2013, Springer Berlin Heidelberg. p. 7-9; 97-100.
40. Schmid-Wendtner, M.H. and H.C. Korting, *How to determine the pH*, in *PH and Skin Care*, A. Wissenschaftsverlag, Editor. 2007, ABW, Wiss.-Verlag. p. 6.
41. Wasa, K., M. Kitabatake, and H. Adachi, *1 - Thin Film Materials and Devices*, in *Thin Film Materials Technology*, K.W.K. Adachi, Editor. 2004, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 1-16.
42. Dorey, R.A., *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*. 2011, William Andrew. p. xvii.

43. Soleimani, M., et al., *Engine oil acidity detection using solid state ion selective electrodes*. Tribology International, 2013. **65**(0): p. 48-56.
44. Elangovan, E., et al., *Some physical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2004. **6**(1): p. 197-203.
45. Elangovan, E. and K. Ramamurthi, *Optoelectronic properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>: F thin films for window materials in solar cells*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2003. **5**(1): p. 45-54.
46. Khachane, M., et al., *Catalytic behaviors of ruthenium dioxide films deposited on ferroelectrics substrates, by spin coating process*. Applied Surface Science, 2007. **254**(5): p. 1399-1404.
47. Newman, J. and K.E. Thomas-Alyea, *Reference electrodes*, in *Electrochemical Systems*, J.W. Sons, Editor. 2012, Wiley. p. 131-137.
48. Myrdal, R., *2 - Reference electrodes in general*, in *The Electrochemistry and Characteristics of Embeddable Reference Electrodes for Concrete*, R. Myrdal, Editor. 2007, Woodhead Publishing. p. 3-11.
49. Kumar, K.P.V., *Chemistry for Engineering Applications*. 2013. p. 1.77.
50. Shinwari, M.W., et al., *Microfabricated reference electrodes and their biosensing applications*. Sensors, 2010. **10**(3): p. 1679-1715.
51. instruments®, H. *The Best pH Electrode for Your Application*. Available from: [http://www.hannainst.com/usa/electrode\\_choosing.cfm](http://www.hannainst.com/usa/electrode_choosing.cfm).
52. Burtis, C.A., et al., *Tietz Fundamentals of Clinical Chemistry*. 2008, Saunders Elsevier. p. 86-87; .
53. Oxtoby, D., H. Gillis, and A. Campion, *Principles of Modern Chemistry*. 2011, Cengage Learning. p. 778.
54. Polk, B.J., et al., *Ag/AgCl microelectrodes with improved stability for microfluidics*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **114**(1): p. 239-247.
55. Yalcinkaya, F. and E.T. Powner, *Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> coated silver-stripe reference electrode*. Medical Engineering & Physics, 1997. **19**(3): p. 299-301.
56. Safari, S., et al., *Electrochemical growth of high-aspect ratio nanostructured silver chloride on silver and its application to miniaturized reference electrodes*. Nanotechnology, 2011. **22**(31): p. 315601.
57. Kaufmann, E.N., *Characterization of materials*. Vol. 1. 2003: Wiley-Interscience.
58. Joshi, M., A. Bhattacharyya, and S.W. Ali, *Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles*. Indian J Fibre Text Res, 2008. **9**: p. 304-317.

59. Bozzola, J.J. and L.D. Russell, *Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists*. 1999, Jones and Bartlett. p. 226.
60. Thomas, F.G. and G. Henze, in *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice*. 2001, CSIRO Pub. p. 52-56.
61. Wargo, C., *Characterization of Conductors for Printed Electronics*.
62. Gonzalez-Macia, L., et al., *Advanced printing and deposition methodologies for the fabrication of biosensors and biodevices*. *Analyst*, 2010. **135**(5): p. 845-867.
63. Debeda-Hickel, H., C. Lucat, and F. Menil, *Influence of the densification parameters on screen-printed component properties*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. **25**(12): p. 2115-2119.
64. Giroto, C., et al., *Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009. **93**(4): p. 454-458.
65. Abbas, Y., W. Olthuis, and A. van den Berg, *A chronopotentiometric approach for measuring chloride ion concentration*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. **188**(0): p. 433-439.
66. Sardarnejad, A., D.K. Maurya, and K. Alameh, *The effects of sensing electrode thickness on ruthenium oxide thin-film pH sensor*. *Sensors and Actuators A-Physical*, 2014. **214**: p. 15-19.
67. Mihell, J.A. and J.K. Atkinson, *Planar thick-film pH electrodes based on ruthenium dioxide hydrate*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998. **48**(1-3): p. 505-511.
68. McMurray, H.N., P. Douglas, and D. Abbot, *Novel thick-film pH sensors based on ruthenium dioxide-glass composites*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1995. **28**(1): p. 9-15.
69. Pourbaix, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 1966.



# Anexo I

## Análise da superfície dos elétrodos de referência desenvolvidos – Perfilometria

Para cada elétrodo de referência desenvolvido foram medidos perfis de espessura e rugosidade. Para cada perfil foram realizadas três medições em zonas diferentes. Os perfis de espessura e rugosidade para os diferentes elétrodos desenvolvidos e para a camada de prata inicial encontram-se representados na Figura 36 e na Figura 37, respetivamente.

### Perfis de espessura

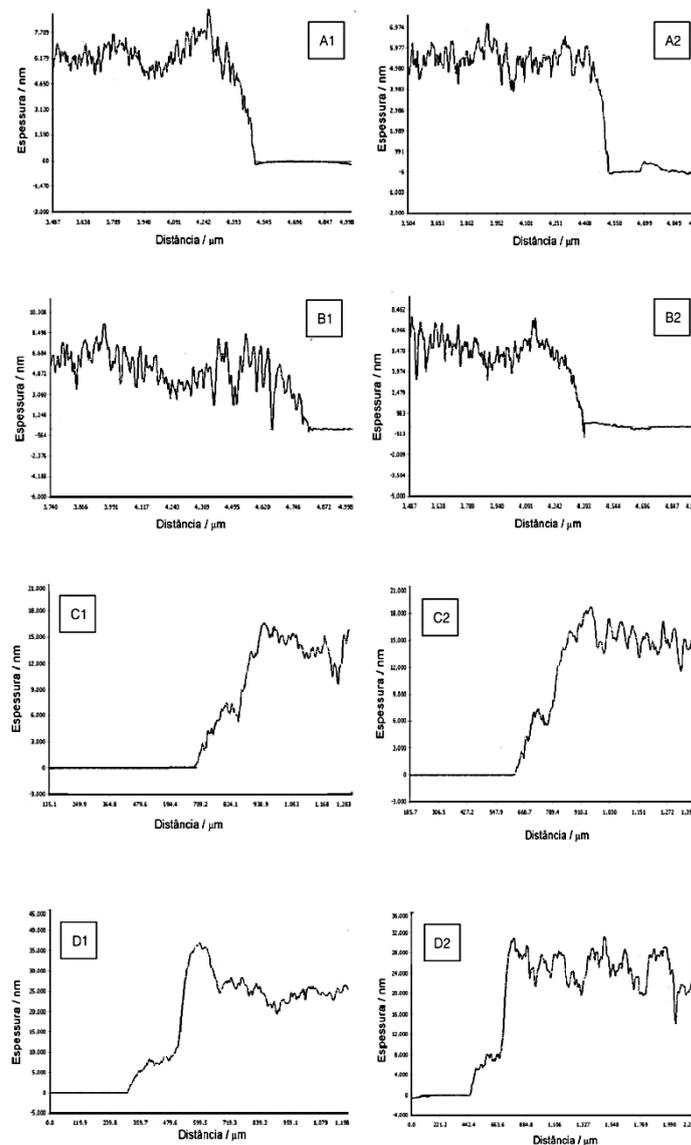


Figura 36. Perfis de espessura dos elétrodos de referência: A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>: A\_Ag, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>: A\_FeCl<sub>3</sub>, C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>: A\_HCl e D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> A\_Ag/AgCl

### Perfis de rugosidade

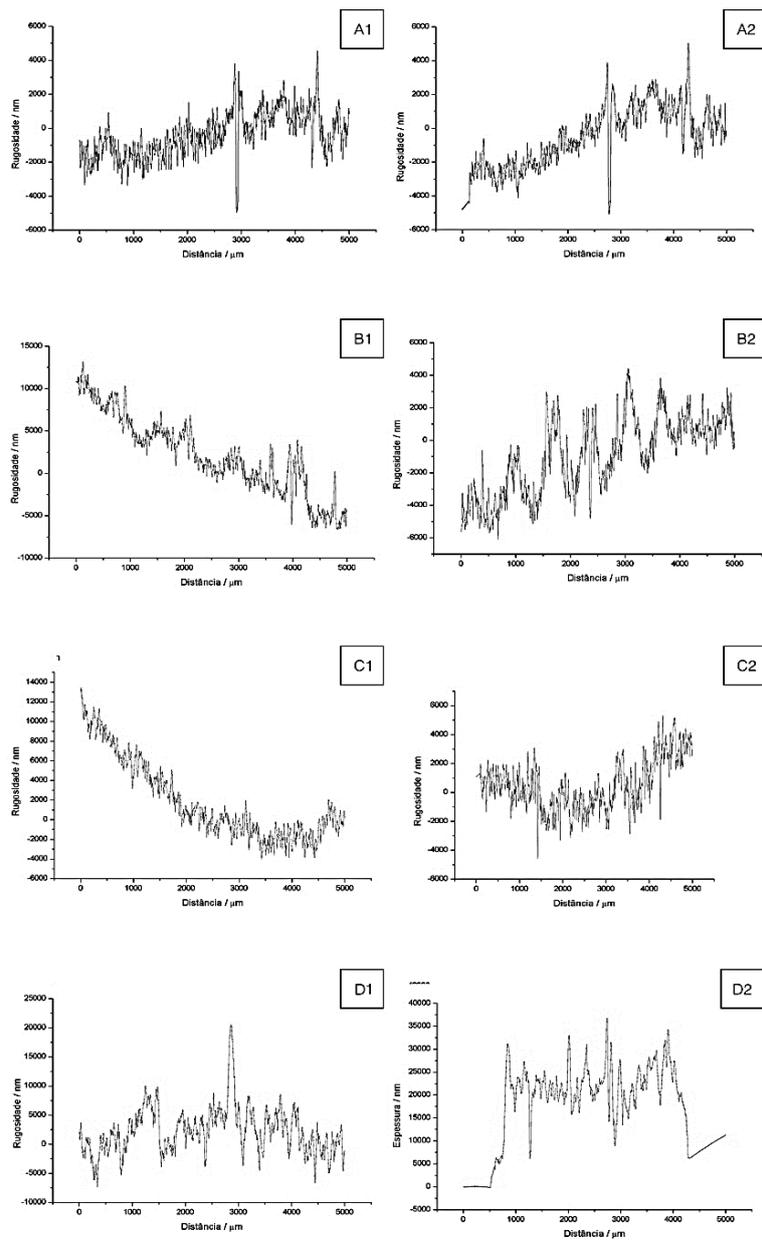


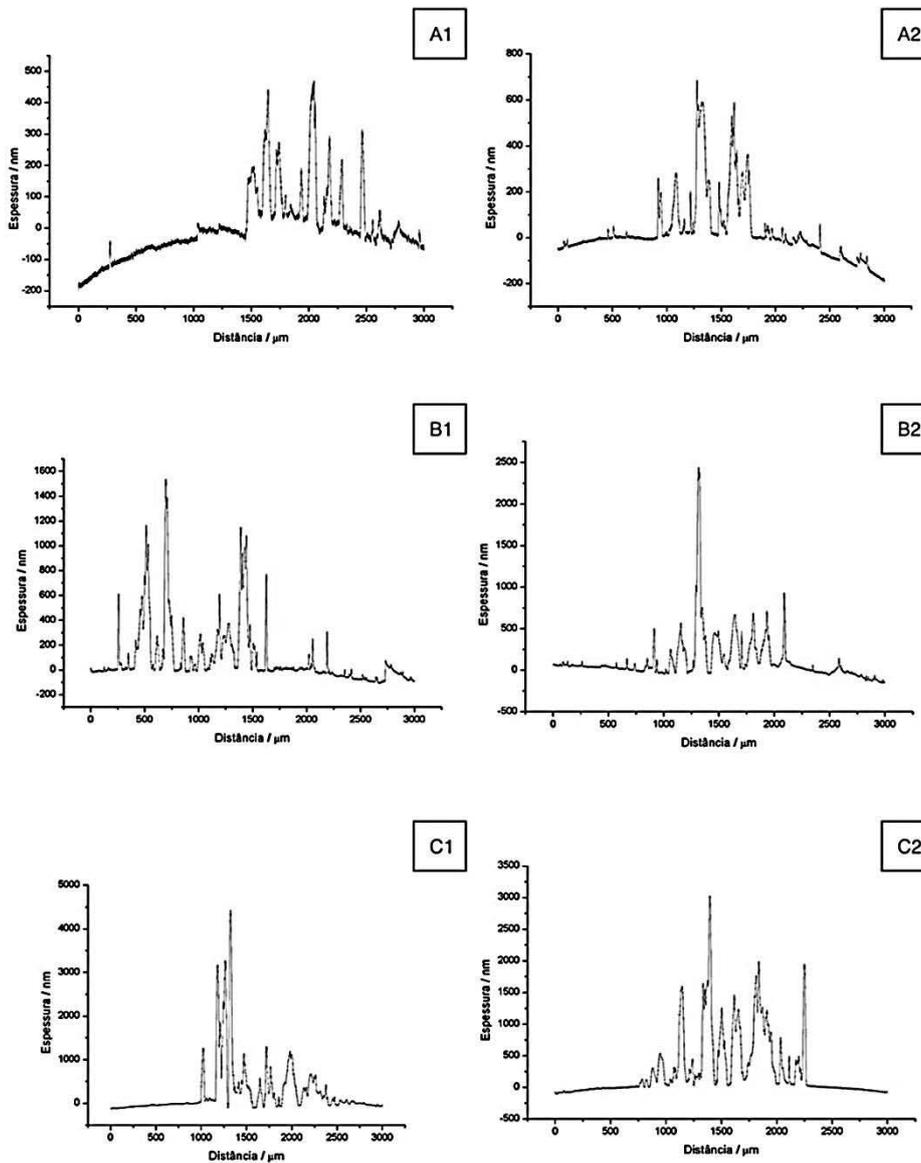
Figura 37. Perfis de rugosidade dos elétrodos de referência: A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>: A\_Ag, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>: A\_FeCl<sub>3</sub>, C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>: A\_HCl e D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> A\_Ag/AgCl

## Anexo II

### Análise da superfície do elétrodo indicador desenvolvido – Perfilometria

Foi realizada a medição dos perfis de espessura e rugosidade dos números de camadas (1-7 camadas) depositadas para o elétrodo indicador de óxido de rutênio. Para cada perfil foram realizadas três medições. Os perfis de espessura e rugosidade estão representados na Figura 38 e na Figura 39, respetivamente.

#### Perfis de espessura



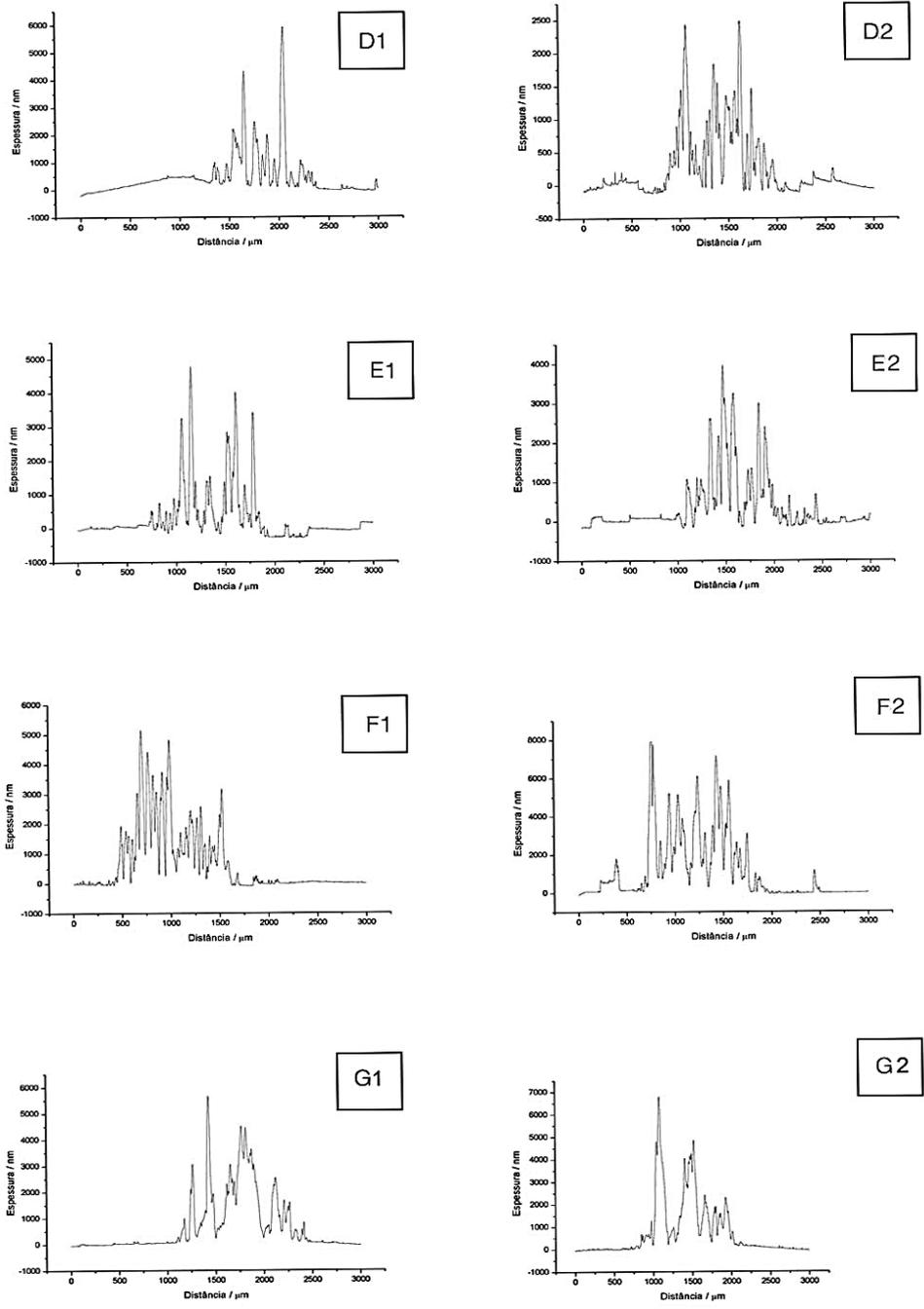
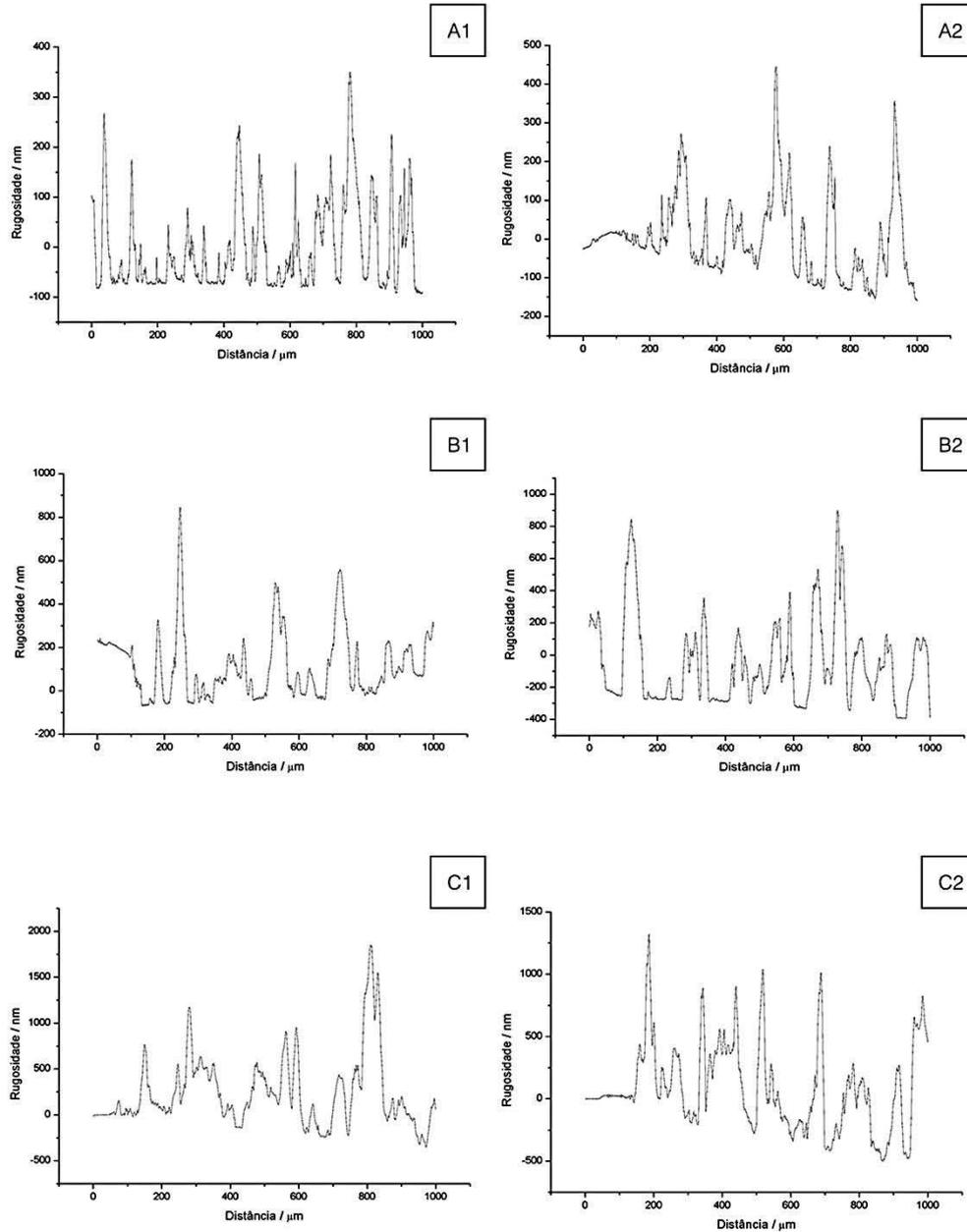


Figura 38. Perfis de espessura dos elétrodos indicadores: A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>:Ru\_1C; B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>: Ru\_2C; C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>: Ru\_3C; D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub>) Ru\_4C; E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>) Ru\_5C; F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub>) Ru\_6C; G<sub>1</sub> e G<sub>2</sub>) Ru\_7C

### Perfis de rugosidade



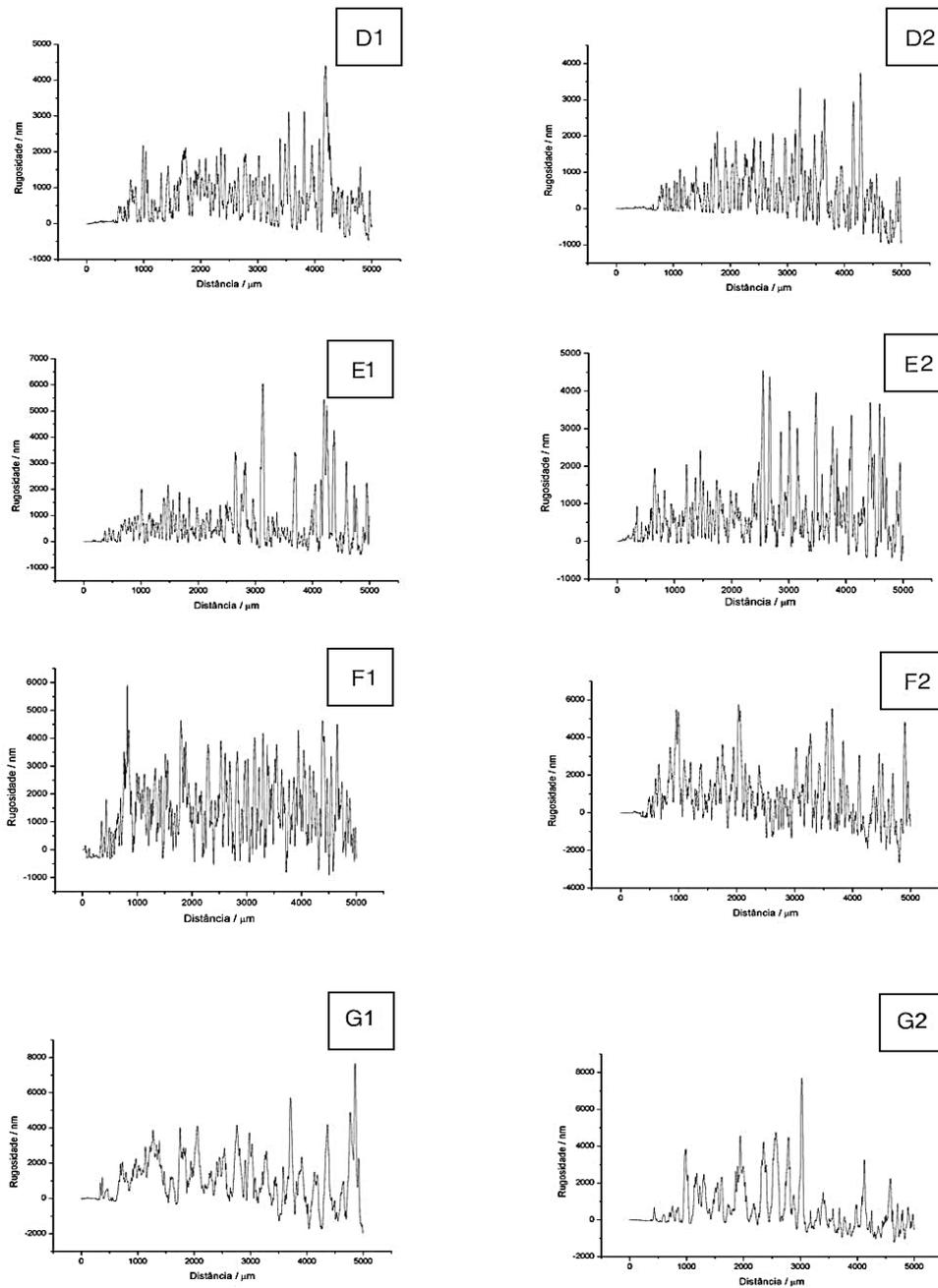


Figura 39. Perfis de rugosidade dos eléctrodos indicadores: A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>: Ru<sub>1</sub>C; B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>: Ru<sub>2</sub>C; C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>: Ru<sub>3</sub>C; D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub>: Ru<sub>4</sub>C; E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>: Ru<sub>5</sub>C; F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub>: Ru<sub>6</sub>C; G<sub>1</sub> e G<sub>2</sub>: Ru<sub>7</sub>C