UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**CRISTAIS PIEZELÉTRICOS DE
QUARTZO COM ELETRODOS
SEPARADOS E SUPERFÍCIE
MODIFICADA COMO SENSORES EM
FASE LÍQUIDA**

DOSIL PEREIRA DE JESUS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIMIR LUCIO DO LAGO

SÃO PAULO

1999

“Cristais Piezelétricos de Quartzo com Eletrodos Separados e Superfície Modificada como Sensores em Fase Líquida”.

DOSIL PEREIRA DE JESUS

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. CLAUDIMIR LÚCIO DO LAGO
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. JORGE CÉSAR MASINI
IQ - USP

Prof. Dr. VALMIR FASCIO JULIANO
UFMG

SÃO PAULO
10 DE AGOSTO DE 1999.

*Dedico aos meus pais,
principalmente à minha mãe
Maria, que sempre lutou para
que um dia eu chegasse onde
estou. Mãe, missão cumprida.*

*Agradeço à minha namorada
Adriana que sempre soube me
entender e foi minha
incentivadora durante toda esta
árdua caminhada até chegar ao
final deste mestrado. Por isso,
eu não poderia deixar de
dedicá-la uma página desta
dissertação.*

*"É muito
tentador pararmos para escutar elogios
embevecedores. Mas a única coisa a ser feita é dar
as costas a isso tudo e
continuar a trabalhar. Trabalho. Não existe mais
nada."*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao professor Claudimir Lucio do Lago pela orientação dedicada e por ter acreditado em meu potencial.

Aos professores Lúcio Agnes e Ivano Gutz pelo apoio fundamental no início do mestrado.

Ao colega de laboratório Carlos pelas discussões e participações nos resultados obtidos no trabalho.

Aos colegas de laboratório José Geraldo e Robinson pela ajuda na confecção do abstract e na revisão desta dissertação.

Aos demais colegas de laboratório Adriana, Carla, Patrícia, William, André, Renato, Carlos, Carol, Márcio, Flávio, Adalgisa, Eduardo, Rogério, Gustavo, Heron, Vítor, Fernando, José Alberto, Pilar e Jairo pelo companheirismo.

Aos colegas de futebol pelos momentos de descontração, principalmente ao professor Mauro Bertotti, que apesar de ser palmeirense é uma pessoa legal. Desculpem-me os palmeirenses pela brincadeira.

Às funcionárias Marlene e Célia pelos serviços prestados.

Aos meus irmãos Claudinei, Marilene e Solange e aos meus sobrinhos Ricardo e Robinsom pelos momentos de diversão em casa.

À FAPESP pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro ao trabalho.

Ao assessor da FAPESP, embora não o conheça, mas foi muito atencioso e deu importantes sugestões ao trabalho.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract.....	ii
Objetivos.....	iii
I. Introdução	01
I.1. Piezeletricidade	01
I.2. Os Cristais Piezelétricos.....	01
I.3. Os Cristais Piezelétricos de Quartzó (PQC).....	02
I.4. Os Piezo-Osciladores	04
I.5. Aplicações Analíticas dos PQCs	05
I.6. O PQC em Fase Líquida.....	07
I.7. O PQC com Eletrodos Separados em Fase Líquida	08
I.8. Aumento de Sensibilidade e Seletividade de Sensores Piezelétricos	09
I.9. PQC com Superfície Modificada.....	10
I.10. Principais Reações de Modificação de Sílica.....	12
II. Parte Experimental	15
II.1. O PQC	15
II.2. A Cella de Detecção.....	16
II.3. Circuito Oscilador	19

II.4. Estudos da Influência de Propriedades da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC e na Impedância Elétrica Oferecida pela Cella de Detecção do ESPCD	21
II.4.1 Arranjo Experimental.....	21
II.4.2. Procedimento Experimental para Estudos da Influência da Condutividade da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC.....	24
II.4.3. Procedimento Experimental para Estudo da Influência da Condutividade da Solução Carregadora na Impedância Elétrica Oferecida pela Cella do ESPCD	24
II.4.4. Procedimento Experimental para Estudo da Influência da Densidade e Viscosidade da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC.....	25
II.4.5. Procedimento Experimental para Estudo da Influência da Densidade e Viscosidade da Solução Carregadora na Impedância Elétrica Oferecida pela Cella do ESPCD	25
II.4.6. Procedimento Experimental para Estudo da Influência da Vazão da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC.....	26
II.5. Estudos do ESPCD Como Sensor Gravimétrico.....	26
II.5.1. Arranjo Experimental.....	26
II.5.1.1 Interfaceamento do Multímetro ao Computador	28

II.5.2. Recobrimento do PQC com OV1	30
II.5.3. Experimentos Realizados com o PQC recoberto com OV1	30
II.5.4. Silanização da Superfície do PQC	31
II.5.4.1. Silanização do PQC com TCS	31
II.5.4.1.1. Dispositivo de Silanização de PQC com TCS.....	31
II.5.4.1.2. Procedimento de Silanização de PQC's com TCS.....	34
II.5.4.1.3. Experimentos Realizados com os PQC's Silanizados com TCS	34
II.5.4.2. Silanização de PQC com AEAPTS.....	35
II.5.4.2.1. Procedimento de Silanização de PQC's com AEAPTS	35
II.5.4.2.2 Experimentos Realizados com os PQC's Silanizados com AEAPTS	36
III. Resultados e Discussão.....	38
III.1. Circuito Equivalente da Cella de Detecção do ESPCD	38
III.2. Influência da Condutividade da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC.....	40
II.2.1. Simulação da Influência da Condutividade da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC	

Utilizando o Circuito Equivalente da Cella de Detecção do ESPCD	42
III.3. Influência da Condutividade da Solução Carregadora na Impedância Elétrica Oferecida pela Cella do ESPCD	44
III.4. Influência da Densidade e Viscosidade da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação	53
III.5. Influência da Densidade e Viscosidade da Solução Carregadora na Impedância Elétrica Oferecida pela Cella do ESPCD	56
III.6. Estudo da Influência da Vazão da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do ESPCD	63
III.7. Estudos do ESPCD como Sensor Gravimétrico	65
III.7.1. Estudos Realizados com o PQC sem Recobrimento	65
III.7.2. Experimentos Realizados com o PQC Recoberto com OV1 (Solução 1%(m/v))	67
III.7.3. Experimentos Realizados com PQC Recoberto com OV1 (Solução 2%(m/v))	68
III.7.4. Resultados Obtidos com o PQC Silanizado com TCS	71
III.7.5. Estudos Realizados com o PQC Silanizado com AEAPTS	73
III.7.6. Curvas Analíticas para Detecção de Cu^{2+}	75

III.7.7. Influência da Vazão da Solução Carregadora na Sensibilidade do Detector	80
III.7.8. Análise de Outros Cátions.....	81
III.7.9. Influência da Temperatura na Sensibilidade do ESPCD com Cristal Silanizado com AEAPTS.....	84
II.7.10. Influência da Adsorção de Íons Cu^{2+} na Superfície do PQC na Impedância Elétrica Oferecida pela Cella de Detecção do ESPCD	84
III.8. Durabilidade da Superfície Modificada com AEAPTS	86
IV. Conclusões	89
V. Perspectivas Futuras	93
VI. Referências Bibliográficas.....	94
Glossário	97
Apêndice A	100
Apêndice B	101
Apêndice C	105
Curriculum Vitae.....	106

RESUMO

Esta dissertação descreve a construção e avaliação de um detector para fase líquida utilizando cristal piezelétrico de quartzo (PQC) (3,579545MHz) com a configuração de eletrodos separados. A cela de detecção possui dois eletrodos de latão, que foram posicionados a uma pequena distância (cerca de alguns décimos de milímetros) da superfície do cristal, cujos eletrodos de prata originais foram removidos. Um dos espaços existentes entre os eletrodos e o PQC é preenchido com ar e o outro com um líquido, o qual pode fluir pela cela. Os eletrodos são conectados a um oscilador, cuja frequência de oscilação é medida através de um freqüencímetro interfaceado a um microcomputador.

O detector foi caracterizado, no que se refere à influência da condutividade, densidade, viscosidade e vazão da solução, que flui pela cela, na frequência de oscilação do PQC. Foi estudado também, com o auxílio de um analisador de impedâncias, o comportamento do módulo e do ângulo de fase da impedância elétrica oferecida pela cela de detecção para a variação das propriedades reológicas, mencionadas anteriormente, da solução.

Para testar o arranjo como sensor gravimétrico em um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA), foram desenvolvidos dois métodos de silanização da superfície do cristal, um envolvendo o reagente trimetilclorosilano (TCS) e outro utilizando o composto N-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano (AEAPTS). Os PQCs silanizados com o TCS foram testados para a detecção de compostos orgânicos (clorofórmio e acetona), enquanto os outros cristais, silanizados com AEAPTS, foram utilizados para detecção de íons metálicos. Para esses últimos PQCs notou-se uma boa sensibilidade para íons Cu^{2+} , com os quais conseguiu-se um limite de detecção de aproximadamente 20 μM .

ABSTRACT

This work describes the construction and evaluation of a liquid-phase detector using a piezoelectric quartz crystal (PQC) (3,579,545 MHz) with separated electrodes. The detection cell has two brass electrodes, which were placed at a small distance (a tenth of millimeters) from the crystal surface, whose original silver electrodes were removed. One of the gaps between the crystal and the electrodes is filled with air, while the other one is filled with a liquid, which flows through the cell. The electrodes are connected to an oscillator, whose oscillation frequency is measured by a frequency counter interfaced to a microcomputer.

The influence of the conductivity, density, viscosity and flow rate of the solution on the PQC oscillation frequency was determined. The behavior of the impedance of the cell and its phase angle as a function of the previously mentioned reologic properties of the solution were also studied using an impedance analyzer.

Two methods for the silanization of the crystal surface, using trimethylchlorosilane (TCS) and N-(β -aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTS), were developed to test the assembly as a gravimetric sensor in a flow injection analysis system. The TCS-silanized PQCs were tested for the detection of organic compounds (chloroform and acetone), while the AEAPTS-silanized PQC were used for the detection of metallic ions. These last PQC showed a good sensibility to Cu^{2+} ions, for which a limit of detection of about 20 μM was obtained.

OBJETIVOS

Como a configuração de cristais piezelétricos com eletrodos separados (ESPC) é recente (a partir de 1990) e são poucos os grupos de pesquisa que a exploram atualmente, o número de trabalhos encontrados na literatura, até o momento, é pequeno (pouco mais de 20 trabalhos publicados em periódicos de circulação internacional). Além disso, foram poucos os avanços nessa área, tanto no campo da caracterização da configuração em meio líquido como da sua aplicação analítica. Assim, temos a finalidade de dar uma certa contribuição aos estudos dos cristais piezelétricos de quartzo (PQCs) em configuração ESPC. Desta forma, temos o intuito de estudar o comportamento no que se refere à frequência de oscilação, impedância elétrica e ângulo de fase, oferecidos por uma montagem do tipo ESPC quando variamos as propriedades reológicas do líquido (densidade, viscosidade, condutividade e permissividade).

Os clássicos recobrimentos realizados sobre a superfície do cristal para proporcionar-lhes sensibilidade e seletividade em aplicações analíticas também são alvos em nossos estudos, porém na configuração ESPC.

A semelhança química entre as superfícies do PQC e da sílica sugere que adaptemos métodos, já consagrados, de modificação de superfícies de sílica, para imobilizar espécies de interesse na superfícies de PQCs para fins analíticos. Assim, um outro objetivo é estudar a viabilidade de utilização de PQCs com a superfície quimicamente modificada para fins analíticos em meio líquido.

I. INTRODUÇÃO

I.1. Piezeletricidade

A piezeletricidade é uma propriedade apresentada por determinados cristais e foi descoberta pelos irmãos Pierre e Jacques Curie⁽¹⁾ em 1880. Eles observaram em vários cristais, incluindo quartzo, sal de rochelle e turmalina, o surgimento de uma diferença de potencial na superfície desses cristais quando a eles era aplicada uma tensão mecânica. A esse fenômeno deu-se o nome de piezeletricidade, que é formado pela junção das palavras piezo (palavra grega que significa pressão) e eletricidade. Um ano mais tarde os irmãos descobriram o efeito inverso, já predito por Lippmann⁽²⁾, constatando que o coeficiente de piezeletricidade era igual para ambos os efeitos direto e inverso. Os cristais portadores da propriedade de piezeletricidade são chamados de cristais piezelétricos.

I.2. Os Cristais Piezelétricos

Os materiais cristalinos são anisotrópicos e não possuem as mesmas propriedades em todas as direções como acontece com os materiais isotrópicos.⁽³⁾ Os cristais podem ser divididos em 32 classes com base na simetria que possuem. Dessas classes, 20 possuem propriedades de piezeletricidade e 12 não apresentam. O critério que determina se um cristal é piezelétrico ou não é a presença de um centro de simetria. Os cristais piezelétricos não possuem centro de simetria e portanto, quando uma tensão mecânica é aplicada em suas superfícies, ocorre uma separação dos centros de gravidade das cargas positivas e negativas, produzindo um momento de dipolo induzido e conseqüentemente, uma polarização é gerada. O efeito inverso também está relacionado com a mesma propriedade do cristal.

Os cristais piezelétricos passaram a ser alvos de aplicações a partir da primeira guerra mundial, devido às pesquisas de novos dispositivos de uso militar. Assim, radares, alto-falantes, microfones, fonógrafos e osciladores foram desenvolvidos utilizando-se cristais de quartzo e sal de rochelle (tartarato de sódio

e potássio). O cristal de quartzo destacou-se, com o passar dos anos, devido à sua alta resistência mecânica, baixo coeficiente de temperatura (depende do corte) e alto fator de qualidade (Q). Tais características foram fundamentais para sua aplicação em circuitos osciladores e filtros seletivos.

Atualmente os cristais piezelétricos continuam sendo muito utilizados em circuitos eletrônicos, microfones, alto-falantes, dentre outras aplicações. Entretanto, ganharam bastante espaço no campo dos atuadores eletromecânicos (spectroscopia Ramam, nebulizadores) e sensores (pressão, poluentes atmosféricos, substâncias em meio líquido, viscosidade de líquidos).

1.3. Os Cristais Piezelétricos de Quartzo (PQC)

Os cristais de quartzo possuem propriedades piezelétricas, são descritos pela química do dióxido de silício (SiO_2) e cristalizam-se na classe trigonal trapezoidal⁽³⁾. O quartzo é insolúvel na presença da maioria dos ácidos, mas é decomposto em ácido fluorídrico e em álcalis. O seu ponto de fusão e densidade são 1750°C e $2,65\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente. À pressão atmosférica e temperatura inferior a 573°C , o PQC é conhecido como quartzo α e acima desta temperatura, é chamado de quartzo β .

Os modos de vibração e as propriedades dos PQCs dependem fortemente da maneira como as lâminas foram orientadas em relação à estrutura do cristal natural.⁽³⁾ A figura 1 mostra um PQC natural com as faces idealizadas, os três eixos cristalográficos e alguns dos cortes especiais mais importantes em aplicações no campo das telecomunicações.

Figura 1. PQC e principais cortes

De acordo com o tipo de corte do quartzo pode-se obter diversos modos de vibração desse cristal. Entre eles pode-se citar o longitudinal, flexural, torsional, cisalhamento facial (*face shear mode*) e o cisalhamento de espessura (*thickness shear mode*).

O modo de cisalhamento de espessura (TSM) é o mais utilizado para obtenção de altas frequências de vibração dos cristais de corte AT e BT. A figura 2⁽⁴⁾ mostra como o PQC vibra no modo TSM.

Figura 2. Vibração de um PQC no modo TSM. As linhas tracejadas representam o cristal sem deformações.

No TSM, a frequência de ressonância do cristal está relacionada com a espessura do mesmo, que por sua vez, corresponde à metade do comprimento de onda do movimento oscilatório do cristal.

O quartzo, entre os cristais piezelétricos, possui maior aplicação, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e químicas. Os cortes AT e BT têm baixos coeficientes de temperatura, o que proporciona uma alta estabilidade de oscilação. Por isso, este cristal é o mais utilizado para estabilizar osciladores de alta frequência e como filtro eletrônico.⁽³⁾

Na prática, dois eletrodos metálicos são depositados sobre a superfície do cristal, a fim de estabelecer contatos elétricos. A frequência de oscilação do PQC depende da sua espessura e da massa dos eletrodos depositados.

1.4. Os Piezo-Osciladores

Os cristais piezelétricos, especialmente o quartzo, quando devidamente conectados a um circuito oscilador, controlam sua frequência de oscilação.⁽⁵⁾ Os osciladores que utilizam cristais piezelétricos para estabilizar sua frequência de oscilação são denominamos piezo-osciladores. A frequência de oscilação de um piezo-oscilador é aproximadamente igual a frequência de vibração natural do cristal.

O PQC pode ser descrito do ponto de vista elétrico através de um circuito equivalente ilustrado na figura 3, onde C_q , L_q e R_q são, respectivamente, a capacitância, indutância e resistência dinâmicas e C_o é a capacitância estática.

Figura 3. Circuito equivalente para um PQC.

Quando um circuito oscilador aplica uma tensão alternada de frequência f nos terminais de um cristal piezelétrico, o mesmo começa a vibrar mecanicamente. Se f for muito diferente da frequência característica do cristal, a amplitude das oscilações serão muito pequenas. A fase de vibração e a conseqüente reação piezelétrica do cristal provocam variações em f através da mudança da capacitância de sintonização ou em qualquer outro parâmetro do circuito. Esse fato é uma descrição da lei de Lenz's para os osciladores controlados por cristais piezelétricos. Quando a frequência de oscilação aproxima-se de uma das frequências características do cristal, a amplitude vibracional e a reação elétrica aumentam para um máximo. Desta forma, os piezo-osciladores oscilam estavelmente na frequência característica do cristal.

1.5. Aplicações Analíticas dos PQCs

Desde a década de 60 que os cristais piezelétricos vêm sendo utilizados para fins analíticos. Os cristais mais utilizados são os de quartzo, principalmente os cortes AT e BT, devido aos seus pequenos coeficientes de temperatura. Como foi dito, dois eletrodos metálicos são depositados sobre as superfícies do cristal, proporcionando contatos elétricos. Porém, a massa desses eletrodos acabam por influenciar na frequência de oscilação do cristal. Em 1959, Sauerbrey⁽⁶⁾ relacionou

a massa destes filmes metálicos e a variação de frequência de ressonância através da seguinte expressão:

$$\Delta f = -2,3 \cdot 10^6 \cdot f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

onde Δf é a variação de frequência (Hz), f_0 é a frequência de oscilação sem deposição de massa (MHz), Δm é a variação de massa provocada pelo depósito sobre as superfícies do cristal (g) e A é a área do depósito (cm²).

De acordo com a equação de Sauerbrey⁽⁶⁾, a frequência de oscilação de um PQC decresce linearmente com a massa depositada sobre a superfície do cristal. Com esta equação é possível calcular a massa de uma substância adsorvida na superfície de um PQC através da conseqüente variação de frequência. Por exemplo, utilizando um cristal de frequência de oscilação nominal de 9 MHz com uma área superficial por volta de 0,2 cm² e fazendo-se a medida de frequência com uma resolução menor que 1 Hz, é possível detectar massas da ordem de 1 ng. Assim, Sauerbrey demonstrou que os PQCs eram altamente sensíveis à massa e outros pesquisadores não tardaram a propor e utilizar os cristais piezelétricos como sensores para determinar a concentração de substâncias em fase gasosa, baseando-se na adsorção da espécie de interesse na superfície do cristal.^(4,7) Estes sensores acabaram sendo chamados de sensores gravimétricos ou microbalanças.

Somente no início da década de 80, Nomura e outros conseguiram a imersão completa em fase líquida para fins analíticos.⁽⁸⁾

Nestas quase três décadas, muitos trabalhos de caracterização e aplicações analíticas foram desenvolvidas. Algumas revisões dão conta de centenas de artigos com aplicações que vão de análise de poluentes atmosféricos a biossensores, entre diversas outras aplicações.⁽⁹⁻¹³⁾

1.6. O PQC em Fase Líquida

Desde os primeiros estudos com cristais em fase líquida, observou-se, na frequência de oscilação, a influência de várias propriedades do meio como viscosidade, densidade, condutividade e permissividade. Resumidamente, as duas primeiras propriedades afetam diretamente o processo mecânico de oscilação, pois o líquido dissipa energia da superfície vibrante do cristal, enquanto que as duas últimas estão relacionadas com as propriedades elétricas do conjunto eletrodos, dielétricos e condutores resultantes não só do PQC mas da cela como um todo.

Trabalhando somente com líquidos orgânicos de baixa condutividade, Nomura e Okuhara obtiveram uma primeira equação polinomial para associar a variação de frequência com a viscosidade e densidade do meio.⁽¹⁴⁾ Essa equação foi obtida de modo empírico, não sendo proposto nenhum modelo que a explicasse.

Somente em 1985, Kanazawa e Gordon⁽¹⁵⁾ propuseram um modelo, que resultava na seguinte equação para variação de frequência devido a influência do meio líquido sobre uma das superfícies do cristal:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_L \eta_L}{\pi \rho_Q \mu_Q}}, \quad (2)$$

onde ρ_L e η_L são respectivamente a densidade e a viscosidade do líquido, enquanto ρ_Q e μ_Q são a densidade e o módulo elástico do quartzo, respectivamente. É importante notar que a variação de frequência é função da média geométrica da viscosidade e densidade do líquido.

Diversos estudos afirmam a dependência, em certas condições, da frequência de oscilação com a permissividade e a condutividade.⁽¹⁶⁻²⁴⁾ Esta influência pode ser entendida se imaginarmos que as diversas impedâncias, que surgem com a montagem da cela, mudam as características capacitivas e resistivas do conjunto, que em última análise, determinam a frequência de oscilação. Neste contexto, a imersão total ou parcial do cristal, a separação de um ou dois eletrodos, as dimensões e posicionamento dos eletrodos e a composição da solução

influenciam de modo complexo o resultado final, dificultando a previsão do funcionamento de maneira totalmente matemática. Além do que, como foi demonstrado recentemente⁽²⁵⁾, o comportamento do PQC é diferenciado se for analisado de modo ideal em um instrumento ou aplicado a um oscilador real. No entanto, isto não impede avaliações sobre seu funcionamento e, mais importante, sua utilização prática.

Bruckenstein e Shay⁽²⁶⁾ estudaram a deposição de metais e óxidos sobre o PQC em fase líquida e concluíram que a sensibilidade à massa depositada é a mesma que a obtida na fase gasosa ou no vácuo.

1.7. O PQC com Eletrodos Separados em Fase Líquida

Recentemente, surgiu uma nova maneira de trabalho com os PQCs, que consiste na remoção de um ou ambos os eletrodos da superfície do cristal, permitindo que um líquido preencha esta região.^(27,16) Embora, o fenômeno já fosse conhecido há muito tempo^(4,28), Nomura e colaboradores foram os primeiros a utilizá-los com fins analíticos em fase líquida.

Os cristais piezelétricos com eletrodos separados (ESPC) apresentam algumas diferenças quando comparados ao PQC normal. Se a viscosidade e a densidade da solução são fatores importantes na determinação da frequência de oscilação de um PQC normal, a permissividade e a condutividade são igualmente importantes para o ESPC.⁽¹⁶⁻²¹⁾ Essa característica é vantajosa para o desenvolvimento de detectores, para os quais não há interesse de detectar adsorção de massa no cristal e na verdade variações de propriedades do meio que o envolve como densidade, viscosidade, permissividade e condutividade.^(16, 29-30) Entretanto, essas propriedades devem ser controladas na utilização desta configuração como detector gravimétrico⁽³¹⁻³⁸⁾, no qual ocorre adsorção dos analitos na superfície do cristal.

Não foi observado, na literatura avaliada, trabalhos utilizando a configuração de eletrodos separados, nos quais o cristal sofresse modificações químicas superficiais.

1.8. Aumento de Sensibilidade e Seletividade de Sensores Piezelétricos

Na década de 60, estudos foram feitos sobre a capacidade de adsorção de gases pela superfície do PQC.⁽⁴⁾ Em fase líquida, muitos trabalhos foram publicados^(22,39-42), nos quais era feita a detecção de íons metálicos, graças à eletrodeposição dos mesmos nos eletrodos metálicos do cristal, a um determinado potencial. Porém, nestes trabalhos, a seletividade era muito pobre.

Uma das soluções encontradas para obtenção de seletividade e aumento de sensibilidade para os sensores piezelétricos consiste no recobrimento da superfície do cristal com substâncias capazes de adsorverem seletivamente determinados grupos de compostos. Este artifício foi iniciado por King⁽⁷⁾ em 1964, que detectou diversos compostos voláteis utilizando cristais recobertos com fases estacionárias usadas em cromatografia gasosa. Essa técnica tornou-se uma maneira clássica de promover seletividade e alta sensibilidade aos sensores piezelétricos, seja em meio gasoso ou líquido.

Em geral, utiliza-se para obtenção de películas de recobrimento, substâncias poliméricas⁽⁴³⁻⁴⁶⁾ ou polímeros modificados com grupos funcionais de interesse⁽⁴⁴⁻⁴⁸⁾, que possuem alta viscosidade, permitindo a formação de um filme sobre a superfície do cristal. Essa película pode ser obtida através da imersão do cristal, da deposição de gotas ou da pulverização (spray)⁽⁴⁹⁾ de uma solução preparada a partir da substância de recobrimento.

Apesar dos bons resultados obtidos com o cristal recoberto, esse método apresenta algumas desvantagens. A durabilidade da película é comprometida, no caso de sensores utilizados em sistemas em fluxo, pelo desgaste sofrido durante o

contato com o gás ou líquido carregador. A mudança nas propriedades viscoelásticas da película de recobrimento, devido à adsorção do analito, provoca deformações na resposta do sensor⁽⁵⁰⁾, quando a película utilizada é muito espessa.

Recentemente, vêm surgindo novas maneiras de se aumentar a seletividade e a sensibilidade de sensores piezelétricos. Esses novos métodos consistem na modificação química dos eletrodos de ouro ou da superfície do PQC através da imobilização química de grupos funcionais.

A modificação dos eletrodos de ouro é feita prendendo-se quimicamente, através da reação de grupos tiois⁽⁵¹⁾, espécies de interesse na superfície do eletrodo.

A modificação da superfície do PQC ainda é um artifício pouco explorado, embora apresente algumas vantagens sobre o método de recobrimento.

1.9. PQC com Superfície Modificada

Apesar de possuir estrutura cristalina, a superfície do PQC apresenta características semelhantes à sílica amorfa. Enquanto no retículo cristalino existe um arranjo tetraédrico de átomos de Si e O, a superfície do PQC possui uma monocamada de grupos silanóis (Si—OH), além de grupos siloxanos e água adsorvida como é mostrado na figura 4.

Figura 4. Estrutura química da superfície do PQC

A semelhança entre as superfícies do PQC e da sílica abre um campo interessante de pesquisa, que consiste na modificação química da superfície do PQC, a fim de imobilizar espécies de interesse para aplicações em detecção piezelétrica.

Na área de química analítica a sílica modificada é bastante utilizada em pré-concentrações e como fase estacionária em cromatografia. Porém, os PQCs com superfície modificada, praticamente não foram explorados, constituindo-se um grande potencial para o desenvolvimento de novos sensores piezelétricos.

Na literatura pesquisada, alguns trabalhos⁽⁵²⁻⁵⁴⁾ foram encontrados, nos quais, sensores piezelétricos são desenvolvidos utilizando PQCs com superfície quimicamente modificada. Entretanto, nesses trabalhos os cristais foram usados na configuração clássica, ou seja, com os eletrodos metálicos depositados na superfície do cristal. Desta forma, a superfície modificada e exposta aos analitos era muito pequena e consequentemente a sensibilidade obtida por estes sensores não foi satisfatória.

Os sensores piezelétricos com configuração de eletrodos separados apresentam um potencial elevado para utilização de cristais com superfície quimicamente modificada, uma vez que, nessa disposição não há eletrodos depositados sobre a superfície do cristal, permitindo que a mesma possa ser integralmente modificada e exposta à amostra.

A principal vantagem obtida com a modificação química da superfície do PQC, comparada ao método de recobrimento, constitui-se no fato da superfície modificada ser mais resistente ao desgaste provocado pelo gás de arraste ou líquido carregador de sistemas de detecção em fluxo. Desta forma, o cristal poderia ser utilizado com boa reprodutibilidade durante um tempo relativamente grande. Outra vantagem é a grande variedade de modificações que podem ser feitas, de acordo com o interesse do grupo de analitos que se deseja detectar. Por outro lado, para se

realizar as modificações nos cristais é necessário desenvolver toda uma metodologia, partindo-se do cristal limpo e chegando-se ao cristal modificado.

1.10. Principais Reações de Modificação de Sílica

Como foi dito, a superfície da sílica (cristalina ou amorfa) possui uma monocamada de grupos silanóis (Si-OH). Esses grupos podem reagir com determinadas espécies fazendo com que uma camada da mesma fique quimicamente ligada à superfície da sílica. Quanto maior o número de grupos silanóis disponíveis na superfície, mais eficiente será o recobrimento proporcionado pela fase modificadora. Na prática, para obter-se o maior número de grupos silanóis disponíveis é feita uma ativação da superfície da sílica. Essa ativação é bastante discutida e existem diversas maneiras de ser feita, sendo que uma delas consiste em tratar a sílica com ácido clorídrico concentrado, em refluxo por 4 horas, uma posterior lavagem com água deionizada e secagem a vácuo por uma noite.⁽⁵⁵⁾ A figura 5 mostra o processo de ativação da superfície da sílica.

Figura 5. Processo de ativação da superfície da sílica

Após a ativação da sílica, é possível fazer as reações de ligação, que podem ser classificadas de acordo com a natureza da ligação formada entre a sílica e as espécies de interesse.⁽⁵⁶⁾ Podemos comentar quatro tipos de ligação envolvidas no processo de modificação de superfície de sílica:

1) Ligação do tipo Si—O—C

Esse tipo de ligação denomina-se tipo “éster”, pois são formadas pela esterificação de grupos silanóis ácidos com álcoois. Podemos esquematizar a reação da seguinte forma:

A altas temperaturas, elas apresentam baixa estabilidade quanto à hidrólise.

2) Ligação do tipo Si—N—C

Nesse caso, a sílica é inicialmente clorada com cloreto de tionila e depois tratada com aminas primárias em solvente seco durante 8 a 10 horas, à temperatura de 60 - 100°C.⁽⁵⁷⁾

onde $n = 1, 2, 3 \dots$

$\text{X} = -\text{CH}_3, -\text{NH}_2, -\text{COOH}, \text{ etc}$

Esses produtos são estáveis em solventes orgânicos e em meio aquoso cujo valor de pH esteja entre 3 e 8.

3) Ligação tipo Si—C

Este tipo de ligação é a mais estável de todas e é obtida a partir da reação de sílica clorada com reagentes de Grignard ou organolítio. A reação de Grignard é feita tratando-se a sílica com tetracloreto de silício em pentano, seguido de reação com excesso de brometo de alquilmagnésio.

4) Ligação do tipo Si—O—Si—C

Este tipo de ligação é produto da reação de grupos silanóis com organoclorosilanas ou organoalcoxisilanas.

No início, a sílica sofre um tratamento ácido, geralmente com ácido clorídrico. Após a lavagem do material com água, é feita uma secagem à temperatura adequada durante um tempo conveniente. Em seguida a sílica é tratada com excesso de reagente (organoclorosilano ou organoalcoxisilano) em solvente como, por exemplo, tolueno ou dioxano, podendo essa reação ser feita tanto à temperatura ambiente como a temperaturas mais altas, mantendo o sistema sob refluxo.⁽⁵⁸⁾ O tempo de reação varia de 15 minutos a mais de 12 horas, conforme as condições experimentais.

Tal recobrimento é estável a uma grande variedade de solventes numa faixa de pH entre 1 e 9.

TCS (trimetilclosilano)

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. O PQC

Os PQCs, utilizados como componentes eletrônicos (PQCEC), possuem uma lâmina de cristal de quartzo com eletrodos metálicos depositados sobre suas superfícies afim de proporcionar contatos elétricos. Esse cristal é montado em um suporte cerâmico contendo terminais, que fazem o contato elétrico entre o cristal e o circuito eletrônico, no qual o componente será utilizado. Um invólucro metálico protege o cristal e os seus eletrodos contra a ação deterioradora do meio ambiente. Essa proteção é reforçada reduzindo-se a pressão ou injetando-se um gás inerte dentro do invólucro metálico. A figura 6 mostra um PQCEC encapsulado.

Figura 6. PQCEC encapsulado.

Neste trabalho, os PQCs foram obtidos na forma PQCEC, os quais são utilizados em circuitos eletrônicos de telecomunicações. Esses componentes possuem lâminas de quartzo de corte AT e frequência de oscilação de 3,579545 MHz. A escolha de cristais com essa frequência de oscilação é justificada pela sua maior robustez mecânica, se comparada à de cristais de frequências de oscilação maiores. Além disso, por ser de uso comum em circuitos eletrônicos, tornou-se uma matéria prima de fácil obtenção. Os PQCECs foram adquiridos em lojas de componentes eletrônicos, a um pequeno custo.

Para o propósito do nosso trabalho, as lâminas de quartzo eram removidas destes componentes eletrônicos. Para tanto, inicialmente era realizado a remoção do invólucro metálico do PQCEC. Através de uma liga eutética estanho/chumbo o

invólucro é soldado à base do componente e para removê-lo utilizamos um soprador térmico (tipo 0603268077-Bosch) para derreter a solda, proporcionando a liberação do encapsulamento. Após o desencapsulamento, o PQCEC apresenta o aspecto mostrado na figura 7, na qual podemos observar as partes descritas anteriormente.

Figura 7. PQCEC desencapsulado e PQC sem eletrodos

Após o desencapsulamento, o PQCEC era mergulhado em ácido nítrico concentrado, a quente, proporcionando a corrosão das partes metálicas e da resina condutora que fixa os terminais ao cristal. Assim, obtínhamos uma lâmina de quartzo com 12mm de diâmetro, 0,5mm de espessura e superfície livre dos eletrodos metálicos como mostra a figura 7. Esse cristal era lavado em água destilada e posteriormente seco ao ar livre.

II.2. A Cella de Detecção

Uma cela, cujo o esquema é mostrado na figura 8, foi construída para acomodar o PQC com os eletrodos removidos.

Figura 8. Cella de detecção

Essa cela é basicamente formada por três peças de poli(metacrilato de metila) (PMMA), as quais são unidas por três parafusos de latão. Entretanto, na figura 8, somente dois parafusos são mostrados, para simplificar o desenho. Uma das peças contém o eletrodo inferior, o qual possui um formato cilíndrico e foi confeccionado em latão com diâmetro de 7mm. Esse eletrodo possui, em uma das suas extremidades, uma rosca interna, por onde ele é preso a um parafuso, o qual é rosqueado em uma porca, presa na parte inferior da peça. Desta forma, o eletrodo inferior pode ser deslocado ao longo do orifício existente no centro da peça, tornando ajustável a distância entre esse eletrodo e o cristal. Tal espaçamento, gera um volume que é preenchido com ar.

Em outra peça, localiza-se o eletrodo superior, também feito de latão e em formato cilíndrico, cujo diâmetro é de 6mm. Esse eletrodo tem posicionamento fixo no centro da peça e é revestido por uma película de poliéster de aproximadamente 15 μ m de espessura. Esse recobrimento é feito com uma fita de poliéster, obtida a partir do desencapsulamento de um capacitor de 2,2 μ F/250V (Philips-Brasil). A película tem a função de proteger o eletrodo contra a corrosão

provocada pelo líquido que percorre a cela e preenche o espaço de aproximadamente 0,1mm, existente entre o eletrodo superior e o cristal.

A solução carregadora adentra a cela por um canal, cujo o diâmetro é de 1mm, e faz um ângulo de 90° entre as partes inferior e lateral da peça. Um outro canal semelhante, porém localizado diametralmente do lado oposto, conduz a solução carregadora para fora da cela.

A terceira peça, situada entre as duas descritas anteriormente, possui um orifício central com diâmetro de 14mm, onde são acondicionados dois o-rings de borracha com diâmetro interno de 11mm e espessura de 1,8mm, que apoiam o PQC. Um terceiro o-ring, com diâmetro interno de 10mm e espessura de 0,3mm, situa-se na parte superior do cristal vedando a passagem de solução para o outro lado e serve como espaçador entre o eletrodo superior e o cristal. Esse espaço forma uma câmara com volume de aproximadamente 17 μ L, a qual, é preenchida com o líquido.

Na figura 9, temos uma fotografia da cela desmontada, na qual podemos observar as três peças de PMMA, os eletrodos e os o-rings.

Figura 9. Cela desmontada

Foi construído um suporte, também em PMMA, para fixar a cela e a placa de circuito impresso do circuito oscilador. Na figura 10 temos uma fotografia da cela montada no suporte.

Figura 10. Cella montada no suporte

Os tubos laterais proporcionam a entrada e a saída da solução carregadora e os terminais nas extremidades da cela são os pontos de conexão dos eletrodos com o circuito oscilador.

II.3. Circuito Oscilador

Avaliamos vários circuitos osciladores, que fazem uso de cristal piezelétrico, a fim de obter um oscilador, o qual atendesse às nossas exigências. Estabilidade de frequência de oscilação, simplicidade e sinal de saída compatível com sistemas digitais para facilitar o seu interfaceamento com um computador são características desejáveis para o circuito oscilador a ser escolhido. Entretanto, o PQC utilizado é montado na cela, na qual, os eletrodos estão separados fisicamente do cristal. Além disso, um lado do cristal está em contato com ar e o outro com um líquido. Desta forma, nem todos os osciladores são adequados a essa configuração. Assim, projetamos um oscilador, cujo circuito encontra-se esquematizado na figura 11.

Figura 11. Circuito Oscilador

Esse oscilador é basicamente formado por 3 portas lógicas inversoras do tipo TTL (74VHC04N - National Semiconductor). É alimentado por uma fonte de 5V e fornece um sinal de saída de forma de onda quadrada e amplitude de 4,9V pico a pico. O símbolo do PQC denominado no esquema por XTAL pode ser substituído pelo circuito equivalente da cela de detecção.

Este circuito oscila muito estavelmente até 10MHz, o que compreende a nossa faixa de frequência de interesse e satisfaz as exigências para a sua aplicação com o detector a cristal piezelétrico com eletrodos separados (ESPCD). Na figura 12, temos uma fotografia da placa de circuito impresso com o oscilador conectado a um cristal encapsulado.

Figura 12. Circuito Oscilador

II.4. Estudos da Influência de Propriedades da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC e na Impedância Elétrica Oferecida pela Cella de Detecção do ESPCD.

Como foi dito na seção I.6, de acordo com a configuração do PQC em meio líquido, sua frequência de oscilação pode ser influenciada pela condutividade, permissividade, viscosidade e densidade do líquido. No detector em questão, utilizamos o PQC com os eletrodos separados da superfície, sendo que um deles foi revestido com um filme de poliéster. Portanto, trata-se de uma montagem diferente da usual e seria necessário realizar uma caracterização do detector, no que diz respeito à influência das propriedades físico-químicas da solução carregadora sobre a frequência de oscilação do cristal. Além disso, procuramos associar essas influências com a variação da impedância elétrica oferecida pela cela de detecção ao circuito oscilador.

Assim, estudamos os efeitos da condutividade, densidade, viscosidade e vazão do líquido na frequência de oscilação do PQC. Não avaliamos o efeito da permissividade, uma vez que, como vamos comentar na seção de resultados e discussões, a sua influência, nas condições em que utilizamos o detector, é muito pequena.

II.4.1 Arranjo Experimental

Para os estudos envolvendo medidas de frequência de oscilação do cristal, utilizamos o arranjo experimental ilustrado na figura 13.

O fluxo de solução era proporcionado por uma bomba peristáltica modelo MS Regro (Ismatec SA). A frequência de oscilação do cristal era medida através de um multímetro modelo 3458A (Hewlett Packard).

Figura 13. Arranjo experimental utilizado nos experimentos de caracterização do ESPCD, no que se refere à influência da solução carregadora na frequência de oscilação do cristal.

Ajustes preliminares eram feitos no posicionamento do eletrodo inferior da cela, de modo que, o oscilador se mantivesse numa frequência de oscilação estável, mesmo não havendo passagem de solução. A distância ótima encontrada para esse eletrodo foi de aproximadamente 0,2mm. Por outro lado, o eletrodo superior era mantido a uma distância fixa, de aproximadamente 0,1mm do cristal.

Quando um cristal era montado na cela, havia a necessidade de que a solução fluísse pela mesma, por volta de 45 minutos, para que a superfície do PQC acondicionasse-se e oscilasse em uma frequência estável.

Observamos durante os experimentos, que variações de temperatura ambiente afetavam a frequência de oscilação, devido às conseqüentes variações nas propriedades físico-químicas do líquido e das propriedades físicas do cristal. Assim, para obtermos uma frequência de oscilação estável, era necessária a termostatização da cela e da solução carregadora. Para isso, utilizamos um banho termostático, modelo 9105 (PolyScience), onde o frasco da solução era

mergulhado no seu tanque de água. A termostatização da cela era feita através do envolvimento da mesma com um tubo de polietileno de diâmetro interno de 2mm. Esse tubo foi enrolado em toda extensão da cela, formando uma serpentina por onde a água do banho termostático circulava.

Nos experimentos em que avaliávamos a impedância elétrica oferecida pela cela do ESPCD o circuito oscilador e o freqüencímetro eram substituídos por um analisador de impedância HP 4194A (Hewlett Packard, Palo Alto, CA). A configuração obtida é mostrada na figura 14.

Figura 14. Arranjo experimental utilizado nos experimentos de caracterização do ESPCD, no que se refere à influência da solução carregadora na impedância elétrica oferecida pela cela ao circuito oscilador.

O analisador de impedância aplica uma tensão de amplitude e frequência conhecida na cela e mede o módulo da impedância e o respectivo ângulo de fase. Assim, fazendo uma varredura de frequência do sinal aplicado é possível obter um espectro da impedância oferecida pela cela. Esse analisador foi interfaceado a um microcomputador 486/66VL Vectra (Hewlett Packard). A aquisição de dados era feita através de um programa implementado em linguagem gráfica HPVEE (Hewlett Packard), cuja parte de aquisição de dados foi desenvolvida pelo pós-

graduando Carlos Antonio Neves, pertencente também ao nosso grupo de trabalho. Uma impressão da tela do programa é mostrada no Apêndice A.

II.4.2. Procedimento Experimental para Estudos da Influência da Condutividade da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC.

Para estes estudos, soluções aquosas de cloreto de potássio (KCl), de diferentes concentrações (de 10^{-5} M até 1M), e água destilada foram utilizadas. As condutividades dessas soluções e da água foram medidas com um condutivímetro modelo DM 31 (Digimed) a uma temperatura de 25°C. Em idêntica temperatura, as densidades e viscosidades dos líquidos também foram medidas. Para isso, utilizamos um viscosímetro de Ostwald para medir a viscosidade, enquanto a densidade foi determinada através da razão entre a massa medida e o volume conhecido do líquido contido em um balão volumétrico de 50 ml.

Cada solução de KCl foi termostatizada a 25°C e bombeada para a cela, a qual também foi mantida à mesma temperatura das soluções. A vazão adotada para as soluções nesses experimentos foi de $2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A frequência de oscilação do PQC, após estabilizar-se, era registrada para cada solução de concentração de KCl diferente passada pela cela. Posteriormente, essas frequências de oscilação eram comparadas com a correspondente à água destilada.

II.4.3. Procedimento Experimental para Estudo da Influência da Condutividade da Solução Carregadora na Impedância Elétrica Oferecida pela Cela do ESPCD.

O módulo da impedância elétrica, oferecida pela cela do ESPCD, em função da frequência, foi medido para soluções de KNO_3 com diferentes condutividades, através do arranjo experimental mostrado na figura 14. Além do módulo da impedância, foi medido também o ângulo de fase correspondente a cada valor de

impedância. Para estes experimentos foram utilizadas soluções aquosas de KNO_3 em concentrações desde 0 (água deionizada) até 0,1M em passos de $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$. A vazão adotada para as soluções foi de $2\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

II.4.4. Procedimento Experimental para Estudo da Influência da Densidade e Viscosidade da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC.

Neste estudo, soluções aquosas de glicose com diferentes concentrações (de 2 a 20% (m/v)) foram utilizadas. A densidade e viscosidade dessas soluções crescem com a concentração de glicose, porém a condutividade e permissividade não seguem o mesmo caminho. A condutividade das soluções de glicose foram medidas, assim como, a densidade e viscosidade, nas mesmas condições dos experimentos descritos na seção II.4.2. O procedimento experimental também foi repetido, porém as soluções de KCl foram substituídas pelas de glicose. Assim, foi possível observar a variação de frequência de oscilação do PQC em meios, cujas densidades e viscosidades eram diferentes, entretanto, a condutividade e permissividade⁽²⁹⁻³⁰⁾ permaneceram praticamente constantes.

II.4.5. Procedimento Experimental para Estudo da Influência da Densidade e Viscosidade da Solução Carregadora na Impedância Elétrica Oferecida pela Cella do ESPCD.

Estes experimentos foram conduzidos da mesma maneira daquela descrita no item II.4.3. Utilizamos soluções aquosas de glicose de concentrações variando de 0 a 14% (m/v) em intervalos de 2%. Foram preparadas duas séries dessas soluções, sendo uma a partir de água deionizada e outra com uma solução aquosa de KNO_3 (0,1M). Esse procedimento teve a finalidade de avaliar um possível efeito da permissividade da solução na frequência de oscilação, uma vez que, como

comentaremos na secção de resultados e discussões, a permissividade da solução apenas é relevante para soluções de baixa condutividade.

II.4.6. Procedimento Experimental para Estudo da Influência da Vazão da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC.

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da variação de pressão do líquido na superfície do cristal, ou seja da vazão da solução, na frequência de oscilação. Desta forma, uma solução aquosa de KCl (0,1M), mantida à temperatura de 25°C, foi bombeada através da cela em diferentes vazões. Variamos a vazão desde um valor nulo (sem fluxo) até 13,9mL·min⁻¹ em passos de aproximadamente 1,1mL·min⁻¹. A frequência de oscilação para cada vazão foi medida.

II.5. Estudos do ESPCD Como Sensor Gravimétrico

Nestes estudos, o PQC, acomodado na cela de detecção, foi avaliado no que se refere à sua capacidade de responder (variação de frequência de oscilação) à massas adsorvidas em sua superfície. Para aumentar a sensibilidade e seletividade do detector em questão, foram realizadas modificações na superfície do cristal, que vão desde de um simples recobrimento com um filme polimérico a modificações químicas da superfície (silanização).

II.5.1. Arranjo Experimental

A figura 15 mostra o esquema do arranjo experimental usado nos estudos com o sensor piezelétrico para detecção de massa.

Este arranjo, trata-se de um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) e é muito parecido com aquele esquematizado na figura 13. Uma das diferenças, encontra-se no interfaceamento do multímetro a um microcomputador Pentium (60MHz), através de uma interface GPIB. Houve também, mudanças no sistema de termostatização da solução carregadora, que passou a ser feita através da sua

passagem por uma serpentina, formada pelo próprio tubo de polietileno que a conduz para cela de detecção. Essa serpentina era mergulhada em um recipiente de isopor contendo água à temperatura de 25°C, que substituiu o banho termostático e desta forma, simplificou o arranjo. A temperatura, também foi controlada no ambiente, onde montávamos o arranjo, através do uso de um aparelho de ar condicionado.

Figura 15. Arranjo experimental utilizado nos estudos do sensor piezelétrico como detector gravimétrico

A termostatização foi necessária para evitar variações das propriedades reológicas da solução carregadora, o que acarreta instabilidade na frequência de oscilação e consequentemente da linha base do sinal analítico.

Este sistema permite que a solução amostra seja injetada no sistema em fluxo através de uma válvula manual. Essa solução também era mantida à mesma temperatura da solução carregadora pela imersão de parte do seu recipiente na água termostatizada. Esse procedimento foi necessário a fim de proporcionar uma semelhança entre as propriedades reológicas das duas soluções. Caso contrário, o

detector responderia a uma injeção da solução amostra mesmo não havendo analito presente, devido à diferença de condutividade, densidade ou viscosidade das soluções.

II.5.1.1 Interfaceamento do Multímetro ao Computador

O multímetro modelo 3458A (Hewlett Packard), utilizado para medidas de frequência de ressonância do oscilador, foi interfaceado a um computador Pentium 60MHz. Utilizamos uma interface HPIB, a qual foi introduzida no slot ISA do computador para a sua comunicação com o instrumento de medida. Um programa, implementado em Turbo Pascal 6 (Borland), foi desenvolvido para a realização de aquisição de dados.

O programa desenvolvido armazena os dados em disco rígido na forma de arquivos do tipo ASCII, os quais podem ser lidos por programas comerciais como, por exemplo, o Excel (Microsoft) e o Origin (Microcal). Isso permite uma análise mais detalhada dos dados adquiridos. Nos arquivos gerados pelo programa, são registrados os tempos, em centésimos de segundo, entre o instante em que o programa é executado e o momento de cada leitura de frequência feita pelo multímetro. Para cada tempo armazenado registra-se o valor de frequência correspondente, em Hz. Desta forma, temos para cada leitura, feita no intervalo de tempo de 100ms, um par tempo-frequência.

Ao mesmo tempo em que os dados de tempo e frequência são armazenados, o programa também traça um gráfico da frequência em função do tempo no monitor do computador, permitindo uma visualização qualitativa do comportamento da frequência de oscilação do cristal. Esse recurso é bastante

Figura 16. Fluxograma do Programa de Aquisição de Dados do ESPCD

importante para a verificação de ocorrência de possíveis anomalias no sistema, como entrada de bolhas de ar na cela, interferências eletromagnéticas e outras.

Na figura 16 encontra-se um fluxograma do programa desenvolvido e no Apêndice B, a listagem do programa.

II.5.2. Recobrimento do PQC com OV1

Recobrimos o lado do cristal, que fica exposto à solução carregadora, com uma película do polímero poli-dimetilsiloxano (OV1), o qual é muito utilizado em cromatografia gasosa como fase estacionária. O recobrimento do cristal era feito pela imersão do PQC, seguida da remoção do mesmo, em uma solução de OV1 em clorofórmio. Após a evaporação do solvente, formava-se sobre as superfícies do cristal um filme fino do polímero. Em uma das faces do cristal a película de OV1 era removida com o auxílio de um algodão embebido em clorofórmio, pois esse lado não entrava em contato com a solução carregadora.

A massa da película depositada aumenta com a concentração da solução recobridora. Nestes experimentos, foram utilizadas soluções de concentrações 2% e 1% (m/v) de OV1 em clorofórmio.

A função do recobrimento era de promover o fenômeno de sorção (combinação de adsorção e absorção) dos analitos, pelos quais possui afinidade. Desta forma, o filme de OV1 tinha a finalidade de aumentar a sensibilidade e seletividade do detector.

II.5.3. Experimentos Realizados com o PQC recoberto com OV1

Nestes experimentos, utilizamos o arranjo experimental esquematizado na figura 15. Uma solução aquosa de KCl 0,1M foi usada como solução carregadora numa vazão de $4\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Fizemos injeções de $160\mu\text{L}$ de uma solução aquosa 0,1M em KCl e saturada de clorofórmio (aproximadamente 70mM) e de uma

solução aquosa 0,1M em KCl e 5% (v/v) em acetona (0,86M). Essas injeções foram feitas para o detector com um cristal limpo e com outro recoberto com OV1.

O uso da solução carregadora (KCl 0,1M) como solvente era necessário para evitar diferenças de propriedades reológicas entre as soluções amostra e carregadora, o que provocaria uma falsa resposta do detector, devido à sua sensibilidade a essas propriedades do líquido. Assim, igualando-se essas propriedades das duas soluções obtém-se variação de frequência relacionada predominantemente à sorção do analito na película de recobrimento.

II.5.4. Silanização da Superfície do PQC

No item I.9 desta dissertação, comentamos a possibilidade de se realizar a modificação química da superfície de um PQC, assim como é feito em sílica, devido à semelhança das propriedades químicas entre as duas superfícies. Desta forma, adaptamos técnicas de silanização adotadas para sílica, na modificação da superfície de PQCs.

Testamos dois métodos de silanização, um utilizando o reagente trimetilclorosilano (TCS) (Merck) e outro usando o reagente N-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxissilano (AEAPTS) (Pierce). A seguir, comentaremos o procedimento de cada método adotado.

II.5.4.1. Silanização do PQC com TCS

II.5.4.1.1. Dispositivo de Silanização de PQC com TCS

Como o reagente TCS é bastante volátil, a silanização do cristal era feita em fase gasosa e para isso foi desenvolvido o dispositivo esquematizado na figura 17.

Figura 17. Dispositivo para silanização de PQC com TCS

Nesse dispositivo o cristal é acomodado em um compartimento formado por duas peças construídas em teflon, cujos desenhos encontram-se na figura 18.

Figura 18. Compartimento de acomodação do PQC no dispositivo de silanização com TCS

Quando o compartimento está montado, juntamente com o cristal, uma câmara interna é formada; na qual, uma das faces do cristal fica exposta. Através do orifício, situado na parte superior da peça B, ocorre a entrada dos vapores de TCS para esta câmara. Esses vapores são gerados pelo borbulhamento do reagente líquido em um frasco, através de um fluxo de nitrogênio, cuja vazão é controlada e medida por uma válvula e um rotâmetro, respectivamente. Os vapores de TCS, à temperatura ambiente (25°C), entram em contato e reagem com a superfície do cristal.

Um o-ring de diâmetro interno e externo de 11 e 13mm, respectivamente, apoia o cristal e tem a função de vedar a passagem de TCS para uma outra câmara situada na peça A. Nessa câmara é feita uma redução de pressão através de uma bomba de vácuo modelo DOA-P104-AA (GAST), de modo que o cristal fica preso sobre o o-ring, devido à diferença de pressão entre as duas câmaras. Desta forma, apenas o lado do cristal voltado para a entrada dos vapores de TCS é silanizado, de acordo com seguinte equação.

Reação de silanização de PQC com TCS

Um outro o-ring de diâmetro interno e externo de 12 e 16mm, respectivamente, impede o vazamento de TCS para o meio ambiente. O ácido clorídrico (HCl) gerado pela reação e o excesso de TCS são removidos do compartimento através do orifício lateral da peça B e são respectivamente, neutralizados e decompostos através da passagem sucessiva por um frasco contendo hidróxido de sódio 0,1M e por um outro com água.

II.5.4.1.2. Procedimento de Silanização de PQCs com TCS

PQCs previamente desencapsulado e sem eletrodos eram imersos em uma solução aquosa 1:1 (v/v) de ácido clorídrico (J. T. Baker Chemical Co.; VLSI) durante 24 horas. Em seguida, os cristais eram lavados com água deionizada Nanopure (Barnstead Thermolyne, Dubuque, IA) e posteriormente secos durante 24 horas em uma estufa a 80°C sob vácuo. Esse procedimento tinha o objetivo de ativar a superfície do PQC, discutida no item I.10.

O cristal ativado era colocado no compartimento do dispositivo de silanização, por onde um fluxo de N₂, com vazão de 5mL·min⁻¹, era passado durante 10 minutos para remover vestígios de água adsorvida sobre o cristal, pois o TCS é facilmente decomposto na presença de água. Em seguida, o mesmo fluxo de N₂ era utilizado para borbulhar o TCS, contido em um frasco, durante 2 horas. Depois, voltávamos a passar N₂ puro durante 10 minutos para remover TCS condensado sobre a superfície do cristal. O cristal removido do compartimento era lavado sucessivamente com tolueno, clorofórmio e metanol para remoção de vestígios de reagente de silanização. Finalmente, o cristal era levado a uma estufa, onde permanecia durante 24 horas a 80°C sob vácuo. Essa última etapa tinha a finalidade de proporcionar a cura da camada de silanização. Em outras palavras, as ligações incompletas entre o substrato e a camada modificadora são completadas nessa etapa e a superfície modificada torna-se quimicamente mais estável sobre a superfície do cristal.

II.5.4.1.3. Experimentos Realizados com os PQCs Silanizados com TCS

Utilizando o arranjo experimental esquematizado na figura 15 e uma vazão de 4mL·min⁻¹ para a solução carregadora (KCl 0,1M), a uma temperatura de 25°C, fizemos sucessivas injeções de 160µL de uma solução aquosa 0,1M em KCl e

saturada de clorofórmio (aproximadamente 70mM) para o detector com um cristal normal e um silanizado com TCS.

II.5.4.2. Silanização de PQC com AEAPTS

Para esse método de silanização não houve a necessidade de desenvolvermos um dispositivo, pois foi realizado em meio líquido à temperatura ambiente (25°C). Apenas tivemos o cuidado de realizar a silanização em meio anidro, devido à facilidade de polimerização do AEAPTS na presença de traços de água. A reação de silanização é representada pela seguinte equação.

Reação de silanização do PQC com AEAPTS

II.5.4.2.1. Procedimento de Silanização de PQCs com AEAPTS

Esse procedimento foi otimizado empiricamente, no que diz respeito à concentração da solução silanizadora, assim como o tempo de reação. Assim, descreveremos a seguir o procedimento, com o qual obtivemos os melhores resultados.

O PQC era ativado da mesma maneira que no procedimento de silanização com TCS. Em seguida, o cristal era imerso em uma solução preparada a partir de 0,1mL de AEAPTS em 5 mL de tolueno, onde permanecia sob agitação durante 1 hora. Em seguida o cristal era lavado sucessivamente com tolueno, clorofórmio e metanol para a remoção de resíduos de AEAPTS. Posteriormente, o cristal era colocado em uma estufa, onde permanecia durante 24 horas à temperatura de 80°C sob vácuo, para efetuar a cura da superfície silanizada.

II.5.4.2.2 Experimentos Realizados com os PQCs Silanizados com AEAPTS

A estrutura química esperada para a superfície do cristal silanizado com AEAPTS contém grupos aminos dispostos de modo semelhante ao composto etilenodiamina, cuja grande capacidade de complexar íons metálicos é bastante conhecida. Diante desse fato, fizemos alguns experimentos prévios, nos quais detectamos íons Cu^{2+} em solução aquosa. Como os resultados obtidos foram satisfatórios, decidimos fazer testes com estes cristais visando a detecção de íons metálicos em solução aquosa. Nesses experimentos, a temperatura adotada para a solução carregadora, assim como das soluções amostras era de 25°C . O volume de amostra injetada foi de $100\mu\text{L}$ e a vazão da solução carregadora era de $1,1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Inicialmente, os íons Cu^{2+} foram escolhidos para realizarmos um estudo quantitativo do detector, uma vez que, com esses íons havíamos observado, previamente, uma boa sensibilidade. Entretanto, notamos que a adsorção dos íons Cu^{2+} na superfície do cristal era pouco reversível. Para remoção mais rápida dos íons adsorvidos no cristal, injetávamos o mesmo volume de solução aquosa de EDTA (50mM em pH 8) após a passagem do “plug” de solução amostra.

Desta forma, obtivemos curvas analíticas para íons Cu^{2+} utilizando uma solução carregadora (KNO_3 0,1M) em diferentes valores de pH (5, 6, 7 e 8). Adotamos a solução de KNO_3 , ao invés de KCl , como solução carregadora, devido à capacidade de complexação de metais pelos íons Cl^- . As soluções de Cu^{2+} foram preparadas com a própria solução carregadora como solvente, afim de se obter uma semelhança de condutividade, densidade e viscosidade das soluções injetada e carregadora. Essa igualdade de propriedades reológicas é necessária, como já discutimos, para que o detector responda apenas à adsorção dos íons na superfície do cristal.

Para tentar entender o comportamento das curvas analíticas obtidas, utilizamos um programa de simulação de equilíbrios químicos (SEQEx), desenvolvido por Mioshi e Lago.⁽⁵⁹⁾ Através desse programa, simulamos a distribuição das espécies presentes em uma solução contendo etilenodiamina e íons Cu^{2+} numa faixa de pH compreendida entre 1 e 13.

Injeções de uma solução de Cu^{2+} (500 μM), para diferentes vazões da solução carregadora (KNO_3 0,1M pH 7), foram realizadas com o objetivo de avaliar a influência, na sensibilidade do detector, do tempo de residência dos íons Cu^{2+} dentro da cela.

Avaliamos também, a influência da temperatura da solução carregadora na sensibilidade do detector aos íons Cu^{2+} . Para isso, a temperatura da solução carregadora foi variada desde 17,0°C até 34,5°C em passos de 2°C através da mudança de temperatura da água de termostatização do esquema da figura 15.

O detector foi avaliado, no que diz respeito à sensibilidade, com outros íons metálicos, tais como, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} e Hg^{2+} . Nesses experimentos foram utilizadas soluções dos íons metálicos em concentração de 600 μM , preparadas também com a solução carregadora como solvente.

Foi estudada a influência da adsorção dos íons Cu^{2+} na superfície do PQC no espectro de impedância elétrica e ângulo de fase oferecida pela cela de detecção. Para isso, inicialmente foi obtido um espectro da impedância elétrica e ângulo de fase quando apenas a solução carregadora (KNO_3 0,1M; pH 7) era passada pela cela. Depois obtivemos outro espectro para uma solução aquosa de KNO_3 0,1M e Cu^{2+} 100 μM passando pela cela durante aproximadamente 15min. Esse tempo foi suficiente para a ocorrência da saturação da superfície do PQC com os íons Cu^{2+} .

Estudamos também a possibilidade de regeneração da superfície do cristal silanizado mergulhando-o em uma solução de NaOH 3M durante 30 e 60 minutos e posteriormente avaliamos a sensibilidade do detector através de injeções de solução de Cu^{2+} 800 μM .

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Circuito Equivalente da Cella de Detecção do ESPCD

Analisando a configuração da cela de detecção, fomos induzidos a propor o circuito equivalente mostrado na figura 19.

Figura 19. Circuito equivalente da cela. Os valores aproximados dos componentes e as respectivas reatâncias na frequência de ressonância série (3,58MHz) são $C_1 = 70\text{pF}$ (-650Ω), $C_2 = 200\text{pF}$ (-230Ω), $R_1 = 3\Omega$, $C_0 = 8,5\text{pF}$ ($-15\text{K}\Omega$), $R_q = 29\Omega$, $C_q = 23\text{fF}$ ($-2,0\text{M}\Omega$), $L_q = 87\text{mH}$ ($2,0\text{M}\Omega$), e $C_3 = 2,0\text{pF}$ ($-23\text{K}\Omega$).

L_q , C_q e R_q representam, respectivamente, a indutância, capacitância e resistência dinâmicas do PQC, enquanto C_0 é a sua capacitância estática. Por serem de natureza intrínseca do cristal, esses componentes encontram-se agrupados dentro do retângulo tracejado da figura. C_3 é a capacitância correspondente ao capacitor formado pelo eletrodo inferior, a superfície inferior do cristal e o ar, que atua como dielétrico. C_2 é a capacitância representada pelo capacitor formado pela interface solução/película de poliéster, a superfície superior do cristal e o líquido, o

qual corresponde ao dielétrico. R_1 é a resistência elétrica do líquido que preenche o espaço entre o eletrodo superior e o cristal, que neste caso foi considerada uma solução aquosa de KCl 0,1M. C_1 é a capacitância associada ao capacitor formado pela solução, eletrodo superior e o dielétrico, que corresponde ao filme de poliéster.

Os valores de C_0 , C_1 , C_2 , C_3 e R_1 foram calculados a partir da geometria e de parâmetros elétricos dos materiais envolvidos. Enquanto, os valores de C_q , L_q e R_q foram obtidos de um cristal, com eletrodos, através do analisador de impedâncias HP 4194A (Hewlett Packard, Palo Alto, CA). Para o cálculo de C_2 consideramos a água destilada como o líquido presente na cela, pois nessa situação esse capacitor assume maior importância, uma vez que a resistividade da água é grande.

A impedância elétrica, oferecida pela cela do ESPCD ao circuito oscilador, está relacionada com a frequência de ressonância do PQC. Em outras palavras, a impedância oferecida pelo circuito elétrico, mostrado na figura 19, determina a frequência de oscilação mais estável. O circuito oscilador foi projetado para oscilar na frequência de ressonância série fundamental, ou seja, quando a cela oferece a menor impedância ao circuito. Entretanto, existe a frequência de ressonância paralela fundamental, quando a cela oferece a maior impedância ao circuito oscilador.

Observando a contribuição de cada componente do circuito equivalente na impedância oferecida, podemos notar que a reatância de C_1 é pequena se comparada àquela apresentada pelo capacitor C_3 . Assim, o fato de utilizarmos um filme fino de poliéster, para proteger o eletrodo contra corrosão, não afeta de modo significativo a impedância oferecida pela cela.

Utilizando-se soluções eletrolíticas de alta condutividade, o valor de R_1 é pequeno, de modo que a maior contribuição para a impedância oferecida pela cela é proveniente do capacitor C_3 , pelo fato de possuir ar como dielétrico, o qual não possui grande constante dielétrica. Além disso, a distância entre o eletrodo inferior

e o cristal (0,2mm) é maior do aquela entre o eletrodo superior e o PQC (0,1mm), o que também contribui para uma menor capacitância de C_3 se comparada a C_2 .

Se R_1 possui valor pequeno, o capacitor C_2 , o qual encontra-se associado em paralelo com esse resistor, tem influência desprezível na impedância da cela. Isso equivale a dizer que com soluções eletrolíticas passando pela cela a permissividade do líquido não influenciará a impedância oferecida pela cela e consequentemente também não afetará a frequência de oscilação do PQC.

III.2. Influência da Condutividade da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC.

Na figura 20, temos um gráfico que mostra como a frequência de oscilação do PQC varia com a condutividade de soluções de KCl

Figura 20. Gráfico da frequência de oscilação em função da condutividade da solução carregadora (KCl).

A variação da condutividade da solução carregadora, corresponde à mudança do valor do resistor R_1 representado no circuito equivalente da cela.

A variação de frequência apresentada no gráfico é relativa à frequência de oscilação, quando pela cela passava água destilada.

As variações de densidade e viscosidade das soluções diluídas de KCl foram pequenas, sendo significativas apenas para as soluções de concentrações correspondentes a 0,5 e 1M, cujas condutividades são superiores à $10^{-2} \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Assim, para as soluções com condutividades inferiores à $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, apenas a condutividade variou significativamente com a concentração.

Como podemos observar no gráfico da figura 20, para soluções com baixas condutividades, ou seja, menores que $3 \cdot 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, o decréscimo na frequência de oscilação é pequeno, correspondendo à variação média de 1Hz a cada $1,67 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Por outro lado, para soluções com condutividades compreendidas no intervalo de $3 \cdot 10^{-5}$ e $3 \cdot 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a diminuição da frequência de oscilação é maior e em média 1Hz a cada $4,46 \cdot 10^{-2} \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Portanto, nesse intervalo, a variação de condutividade da solução carregadora afeta muito mais a frequência de oscilação, do que o intervalo de condutividades, no qual a água destilada pertence. Para condutividades entre $3 \cdot 10^{-3}$ e $2 \cdot 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, a frequência de oscilação volta a variar pouco com a condutividade da solução de KCl. Porém, para soluções com condutividades superiores à $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a frequência novamente decai mais acentuadamente.

Como estamos monitorando a frequência de oscilação do oscilador como medida da frequência de ressonância série do cristal, a avaliação feita em relação à condutividade da solução carregadora é válida apenas para o circuito oscilador utilizado, não podendo ser estendida a outro tipo de oscilador.

Como já havíamos comentado, fazendo uso do gráfico da figura 20, observamos dois intervalos de condutividades onde a variação da frequência de oscilação é menos acentuada. Um desses intervalos situa-se entre 10^{-6} e $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

e o outro entre 10^{-3} a $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Esses intervalos são os mais adequados para trabalharmos com o detector, uma vez que sua aplicação visa detecção de massa e não variações de condutividade da solução carregadora. Entretanto, a nossa escolha recaiu sobre o intervalo, cuja condutividade é maior, devido ao fato, já discutido na seção anterior, de que trabalhando-se com soluções de condutividade mais elevada elimina-se o efeito de variações de permissividade da mesma.

II.2.1. Simulação da Influência da Condutividade da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do PQC Utilizando o Circuito Equivalente da Cella de Detecção do ESPCD.

Utilizando componentes eletrônicos discretos, substituímos a cela de detecção pelo circuito equivalente proposto, cujo esquema elétrico foi mostrado na figura 19. Desta forma, simulamos o efeito da condutividade da solução carregadora, na frequência de oscilação, através da variação da resistência de R_1 pertencente ao circuito equivalente. A figura 21 mostra 3 curvas correspondentes à variação de frequência de oscilação em função da condutância de R_1 , para 3 valores de C_2 . A quarta curva corresponde ao mesmo gráfico da figura 20, entretanto, a condutividade foi convertida em condutância para efeito de comparação com as curvas obtidas com o circuito equivalente. Para fazer esta conversão consideramos a geometria aproximada da cela.

Nos experimentos realizados com o circuito equivalente, a frequência de referência foi considerada como sendo aquela com a qual foi utilizado o maior valor de R_1 ($10\text{K}\Omega$).

Figura 21. Gráficos da variação de frequência de oscilação em função da condutância de R_1 , pertencente ao circuito equivalente proposto para a cela de detecção.

De acordo com estas curvas, as variações de frequência de oscilação obtidas com a cela e com o circuito equivalente são razoavelmente concordantes, ou seja, possuem a mesma ordem de grandeza. Isso demonstra que os valores estimados dos componentes do circuito equivalente são coerentes. Entretanto, podemos notar que as curvas para o circuito equivalente possuem um ponto de mínimo, cujo valor de condutância correspondente desloca-se para maiores valores à medida que o capacitor C_2 é aumentado. A partir desse ponto de mínimo, a variação de frequência diminui com a condutância de R_1 . Porém, esse comportamento não é observado para o experimento análogo realizado com a cela de detecção. Essa diferença de comportamento pode estar relacionada com alguma falha do circuito equivalente proposto, de modo a não descrever fielmente o comportamento elétrico da cela diante do circuito oscilador. Outra hipótese a ser considerada seria uma maior interação da solução carregadora com a superfície do cristal a medida que a

concentração do eletrólito aumenta. Assim, a frequência de oscilação tende sempre a diminuir e evita o aparecimento do ponto de mínimo. Como essa interação não é considerada na simulação, o aspecto da curva da variação de frequência em função da condutância de R_1 difere a partir desse ponto de mínimo em relação àquela obtida com a cela.

Analizando as curvas da figura 21, para o circuito equivalente, notamos que a sensibilidade da frequência de oscilação, em relação à condutância de R_1 , diminui com a capacitância de C_2 . Portanto, pode-se minimizar essa influência, no detector em questão, obtendo o maior valor possível de C_2 . Isso é conseguido aumentando-se a área do eletrodo superior da cela ou diminuindo-se a distância entre esse eletrodo e o PQC.

III.3. Influência da Condutividade da Solução Carregadora na Impedância Elétrica Oferecida pela Cela do ESPCD.

A figura 22 mostra os espectros do módulo da impedância elétrica, oferecida pela cela de detecção do ESPCD, quando na mesma passam soluções aquosas de diferentes condutividades de KNO_3 . A faixa de frequência adotada compreende as frequências de ressonância fundamental série e paralela do arranjo. A curva do módulo da impedância em função da frequência apresenta dois pontos característicos. Um deles correspondente à frequência em que a impedância oferecida pela cela é mínima, e é conhecida como frequência de ressonância série (f_s). O outro ponto corresponde a uma frequência, na qual a impedância oferecida pela cela é máxima, e é chamada de frequência de ressonância paralela (f_p). Vale a pena ressaltar que o oscilador utilizado no ESPCD oscila na f_s .

Figura 22. Espectros do módulo da impedância oferecida pela cela de detecção do ESPCD quando percorrida por soluções de KNO_3 de diferentes condutividades.

Através desses espectros, foi possível obter as frequências f_s e f_p da cela do ESPCD, assim como os correspondentes valores do módulo da impedância. Na figura 23a, temos um gráfico da variação de f_s em função da condutividade da solução de KNO_3 . Neste caso, a frequência foi medida da maneira usada no detector, ou seja, através da medida da frequência de oscilação do circuito oscilador. Na figura 23b encontra-se um gráfico semelhante, porém as frequências f_s foram obtidas a partir dos espectros do módulo da impedância mostrados na figura 23, através da sua derivada. Os dois pontos nulos do gráfico da derivada correspondem às frequências de ressonância. A f_s , correspondente ao momento em que apenas água deionizada passava pela cela, foi considerada como referência para o cálculo das variações de frequência.

Figura 23a. Variação da frequência de ressonância série da cela do ESPCD, em função da condutividade da solução de KNO_3 ; frequência medida com o uso de circuito oscilador.

Figura 23b. Variação da frequência de ressonância série, em função da condutividade da solução de KNO_3 ; frequências obtidas através dos espectros do módulo da impedância oferecida pela cela do ESPCD.

Comparando os dois gráficos, podemos observar que eles possuem aspectos bastante parecidos e as variações de frequência são da mesma ordem de grandeza, embora os métodos de obtenção das mesmas sejam diferentes. Além disso, a medida da f_s , utilizando o circuito oscilador, foi feita com uma resolução de 1Hz, ao passo que, com o analisador de impedância foi de 35Hz. Essa limitação de resolução deve-se ao fato da escolha da faixa de frequência (3590000Hz a 3604000Hz) para a varredura, feita pelo analisador de impedância, ter sido realizada de modo a compreender as frequências f_s e f_p . Entretanto, o número máximo de pontos permitidos pelo analisador é de apenas 401 pontos, de maneira que a resolução da medida ficou prejudicada.

De qualquer forma, estes resultados demonstram a possibilidade de medir-se a f_s de um PQC através da obtenção do seu espectro do módulo da impedância oferecida pelo cristal. Entretanto, a medida feita através da frequência de oscilação de um oscilador, ao qual o cristal esteja atuando, é mais simples e barata, pois necessita apenas de um oscilador e um freqüencímetro, embora a medida seja mais pobre, no que diz respeito à quantidade de informações. Por outro lado, o método utilizando o espectro do módulo da impedância, necessita de um analisador de impedâncias, cujo o custo é elevado.

As correlações entre as variações de frequências de ressonância, variação do módulo de impedância e mudança de condutividade da solução de KNO_3 , trata-se de um assunto um tanto complexo, pois envolve mudanças de parâmetros do circuito equivalente da cela de detecção. Esse assunto é merecedor de um estudo mais aprofundado, de modo que, nesta dissertação vamos nos ater apenas a nível de observação, embora novas investigações façam parte de perspectivas futuras.

Assim, na figura 24 temos o gráfico da variação do módulo da impedância, em função da condutividade da solução de KNO_3 para a f_s .

Figura 24. Módulo da impedância em função da condutividade da solução de KNO_3 que percorre a cela de detecção do ESPCD na frequência de ressonância série.

Como podemos observar, este gráfico apresenta dois comportamentos distintos, sendo que para o intervalo de condutividade compreendido entre $5 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $9 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, o módulo da impedância tende a aumentar a medida que a condutividade da solução cresce. Entretanto, para condutividades acima desse intervalo o módulo da impedância decresce. Esse comportamento difere daquele esperado, pois somente com a variação da condutividade da solução, acreditávamos que apenas a resistência, representada pelo resistor R_1 do circuito equivalente da cela (figura 19), diminuísse e portanto, a impedância do conjunto decrescesse. Assim, formulamos a hipótese de que a impedância oferecida pelos outros componentes do circuito equivalente também sejam afetadas pela condutividade da solução de maneira ainda desconhecida.

A figura 25 mostra um outro gráfico do módulo da impedância oferecida pela cela, em função da condutividades das soluções de KNO_3 , porém fora da frequência de ressonância (3590000Hz).

Figura 25. Módulo da impedância oferecida pela cela em função da condutividade de soluções de KNO_3 para frequência não ressonântica (3590000 Hz).

Fora da frequência de ressonância, a variação do módulo da impedância em função da condutividade da solução de KNO_3 apresenta um comportamento esperado, de acordo com o circuito equivalente da cela. Nessa situação, a impedância varia muito pouco para soluções mais diluídas (condutividade menores que $10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) e a partir dessa região diminui de maneira mais acentuada a medida que a condutividade aumenta (condutividades maiores que $10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

O uso do analisador de impedâncias permite-nos obter a f_p . Assim, foi possível determinar a variação de f_p com a mudança de condutividade da solução de KNO_3 , que resultou no gráfico mostrado na figura 26.

Figura 26. Variação da frequência de ressonância paralela, obtida através de espectros do módulo da impedância oferecida pela cela do ESPCD, em função da condutividade da solução de KNO_3 .

Apesar do gráfico da figura 26 ter um aspecto parecido com aquele obtido para f_s ele possui uma faixa de variação de frequência menor. Isso significa que a f_p é menos afetada pela condutividade da solução que percorre a cela.

Na figura 27 temos o gráfico correspondente ao módulo da impedância oferecida pela cela na f_p .

Figura 27. Módulo da impedância na frequência de ressonância paralela em função da condutividade da solução de KNO_3 que passa pela cela de detecção do ESPCD.

Comparando os gráficos das figuras 24 e 27 notamos que o comportamento do módulo da impedância entre as frequências f_s e f_p são completamente distintos. Esse assunto, como havíamos comentado, ficou um tanto obscuro e não vamos entrar em muitos detalhes.

Para cada valor de módulo de impedância, medido pelo analisador, também é fornecido o ângulo de fase associado. Desta forma, foi possível obter os espectros do ângulo de fase da impedância para diferentes condutividades da solução de KNO_3 , os quais são mostrados na figura 28.

Figura 28. Espectros do ângulo de fase da impedância oferecida pela cela de detecção do ESPCD, quando percorrida por soluções de KNO₃ de diferentes condutividades

Essa curva possui um formato gaussiano e o ponto de máximo do pico não possui um significado especial, entretanto está localizado entre as duas frequências de ressonância fundamentais.

Podemos notar na figura 28, que a variação das frequências de ressonância é acompanhada por um deslocamento do espectro do ângulo de fase no eixo da frequência e de uma mudança na altura do pico. O deslocamento do espectro ocorre de maneira semelhante à variação de frequência de ressonância como podemos notar no gráfico da figura 29. Ele mostra a variação da frequência correspondente ao ponto de máximo do pico do espectro do ângulo de fase em função da condutividade da solução de KNO₃.

Figura 29. Variação da frequência correspondente ao valor máximo do pico do espectro do ângulo de fase em função da condutividade da solução de KNO_3 .

Apesar do ponto de máximo do pico do espectro não corresponder às frequências de ressonâncias, é possível medir a variação de frequência também através do deslocamento desse pico, embora seja menos preciso do que utilizando a medida das frequências de ressonância.

III.4. Influência da Densidade e Viscosidade da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação

Na tabela 1 temos os valores de concentração, condutividade, densidade, viscosidade e a raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade das soluções aquosas de glicose, que foram empregadas no estudo da influência da densidade e viscosidade da solução carregadora na frequência de oscilação.

Tabela 1

Concentração da Solução de Glicose (% m/v)	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Densidade ρ (g/mL)	Viscosidade η (cP)	$(\rho\eta)^{1/2}$ ($\text{g}^{1/2}\cdot\text{mL}^{-1/2}\cdot\text{cP}^{1/2}$)
2	1,54	1,003	0,934	0,968
4	1,72	1,012	0,985	1,000
6	1,87	1,019	1,040	1,030
8	1,88	1,026	1,100	1,062
10	1,82	1,034	1,160	1,095
12	1,89	1,042	1,230	1,132
14	2,11	1,048	1,300	1,168
16	2,13	1,056	1,380	1,208
18	2,3	1,063	1,480	1,254
20	2,08	1,070	1,570	1,297

Como podemos observar nessa tabela, as variações de condutividade entre as soluções de glicose não são capazes de causar uma mudança significativa na frequência de oscilação. Além disso, a ordem de grandeza da condutividade ($10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) está situada na faixa onde a frequência de oscilação é pouco influenciada, de acordo com os estudos feitos na seção III.2. A permissividade das soluções não foram medidas, devido à falta de um instrumento de medida adequado, mas trabalhos na literatura⁽¹⁶⁻²⁴⁾, de caracterização de cristais piezelétricos em meio líquido, que utilizaram soluções de glicose, afirmam que a variação de permissividade dessas soluções com a concentração é pequena. Desta forma, estas soluções de glicose possibilitaram a avaliação da influência da densidade e viscosidade da solução carregadora na frequência de oscilação, com desprezível influência da condutividade e permissividade

A figura 30, mostra um gráfico onde encontramos a variação da frequência de oscilação, relativa à água, em função da $(\rho\eta)^{1/2}$ das soluções aquosas de glicose, a reta ajustada a esses pontos experimentais e a curva obtida a partir da equação de Kanazawa e Gordon⁽¹⁵⁾.

Figura 30. Variação da frequência de oscilação em função da $(\rho\eta)^{1/2}$ de soluções de glicose.

Como podemos observar, a frequência de oscilação decresce linearmente com a raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade. Este resultado era esperado, de acordo com a equação de Kanazawa e Gordon e demonstra que quanto mais denso e viscoso for o meio em que o cristal de quartzo se encontra, maior será a sua dissipação de energia e menor será a frequência de oscilação.

A equação da reta ajustada aos pontos experimentais do gráfico da figura 30 foi $\Delta F = 715,1 - 763,6 (\rho\eta)^{1/2}$ com coeficiente de correlação 0,99923 e desvio padrão de 3,71406. Utilizando a equação de Kanazawa e Gordon e os valores de $(\rho\eta)^{1/2}$ obtivemos a reta teórica $\Delta F = 409,5 - 435,7 (\rho\eta)^{1/2}$.

Apesar da concordância do comportamento linear, as inclinações das retas ajustada e obtida com a equação de Kanazawa e Gordon diferem de um fator de aproximadamente 1,75. Na literatura, essa discordância também já foi verificada⁽¹⁷⁾ para configurações ESPC, ao passo que para o PQC normal essa equação se ajustou satisfatoriamente.

A causa principal para esse erro pode ser atribuída ao fato de, na configuração utilizada, toda superfície de sílica do PQC entra em contato com a solução, ao passo que, com o PQC normal tem-se o eletrodo metálico recobrindo grande parte da superfície do cristal. Talvez, a interação da solução de glicose com a superfície de sílica seja maior do que com o filme metálico, o que pode ter causado essa maior sensibilidade da frequência de oscilação com a densidade e viscosidade do líquido. Vale lembrar também que a equação de Kanazawa e Gordon não considera essas interações entre o líquido e a superfície do cristal.

Entretanto, os experimentos e resultados obtidos são válidos, pois demonstraram que a frequência de oscilação do PQC varia linearmente com a raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade como predito pela equação de Kanazawa e Gordon.

III.5. Influência da Densidade e Viscosidade da Solução Carregadora na Impedância Elétrica Oferecida pela Cella do ESPCD.

As figuras 31a e 31b mostram, respectivamente, espectros do módulo da impedância e do ângulo de fase da impedância oferecida pela cela do ESPCD para soluções aquosas de glicose com diferentes concentrações. Nas figuras 32a e 32b temos outros espectros, do mesmo tipo citado anteriormente, também para soluções aquosas de glicose, porém foi adicionada a cada uma, KNO_3 em uma concentração de 0,1M para aumentar a condutividade das soluções.

Figura 31a. Espectros do módulo da impedância oferecida pela cela do ESPCD quando percorrida por soluções aquosas de diferentes concentrações de glicose.

Figura 31b. Espectros do ângulo de fase da impedância oferecida pela cela do ESPCD quando percorrida por soluções de diferentes concentrações de glicose.

Figura 32a. Espectros do módulo da impedância oferecida pela cela do ESPCD quando percorrida por soluções aquosas de diferentes concentrações de glicose e concentração fixa de KNO_3 (0,1M).

Figura 32b. Espectros do ângulo de fase da impedância oferecida pela cela do ESPCD quando percorrida por soluções de diferentes concentrações de glicose e concentração fixa de KNO_3 (0,1M).

Como podemos notar, à medida que aumentamos a concentração de glicose o espectro do módulo da impedância desloca-se para a esquerda, devido à diminuição das frequências de ressonância série e paralela. Essa variação já foi discutida, entretanto, apenas para a f_s medida através de freqüencímetro. As figuras 33a e 33b mostram a variação da f_s , medida com freqüencímetro, em função da raiz quadrada do produto entre densidade e viscosidade das soluções aquosas glicose

Figura 33. Variação das frequências de ressonância série (medida com freqüencímetro) em função da raiz quadrada do produto da densidade e viscosidade de soluções de glicose. (a) soluções aquosas de glicose; (b) soluções aquosas de glicose e KNO_3 (0,1M).

Como esperávamos, a f_s decresce linearmente para ambas as soluções de glicose (com e sem eletrólito). Entretanto, para as soluções com eletrólito, comprovamos estatisticamente, com um intervalo de confiança de 95%, uma maior inclinação da reta, mostrando que com soluções de maior condutividade, f_s torna-se mais sensível à densidade e viscosidade da solução.

As figuras 34a, 34b, 34c e 34d mostram as variações de f_s e f_p para os dois tipos de soluções de glicose avaliadas.

a

b

c

d

Figura 34. Variação das frequências de ressonância série e paralela em função da raiz quadrada do produto da densidade e viscosidade de soluções aquosas de glicose. (a) frequência de ressonância série e solução aquosa de glicose; (b) frequência de ressonância paralela e solução aquosa de glicose; (c) frequência de ressonância série e solução aquosa de glicose e KNO_3 (0,1M); (d) frequência de ressonância paralela e solução aquosa de glicose e KNO_3 (0,1M).

Essas variações de frequência foram obtidas a partir dos espectros do módulo de impedância, analogamente como foi feito nos estudos da influência da condutividade nas frequências de oscilação. Entretanto, desta vez a medida foi feita com uma resolução comparável à obtida com o freqüencímetro, ou seja, de 1Hz.

As variações de f_s , medidas através dos espectros de impedância, para ambas as soluções apresentaram valores superiores àqueles encontrados com o freqüencímetro. Essa diferença foi de 1,7 vezes maior para as soluções com eletrólito e 1,6 vezes para as sem eletrólito.

Novamente comprovamos estatisticamente, para freqüências de ressonância série, uma maior inclinação da reta obtida para as soluções com eletrólito, fato observado também com as freqüências medidas com o freqüencímetro. Por outro lado, para as freqüências de ressonância paralela, a inclinação das retas para ambas as soluções foram consideradas estatisticamente iguais. Entretanto, a inclinação da reta é cerca de 4 vezes menor do que a obtida para a f_s . Desta forma, foi confirmado que a f_p é menos sensível às variações de densidade e viscosidade da solução em comparação à f_s . Além disso, essa sensibilidade não é afetada pela mudança de condutividade do meio.

Em termos de variação do módulo da impedância, podemos verificar nos espectros das figuras 31a e 32a que ocorre mudança dos valores nas freqüências f_s e f_p . Entretanto, fora das freqüências de ressonância praticamente não ocorre variação. Os gráficos mostrados nas figuras 35a, 35b, 35c e 35d demonstram, de maneira mais clara, o comportamento dos módulos da impedância nas freqüências f_s e f_p em função da raiz quadrada do produto da densidade e viscosidade para os dois tipos de soluções de glicose avaliadas.

Observando os gráficos, notamos que o módulo da impedância varia linearmente com a raiz quadrada do produto da densidade e viscosidade para os dois tipos de soluções de glicose.

a

b

c

d

Figura 35. Módulo da Impedância em função da raiz quadrada do produto da densidade e viscosidade de soluções de glicose. (a) frequência de ressonância série e solução aquosa de glicose; (b) frequência de ressonância paralela e solução aquosa de glicose; (c) frequência de ressonância série e solução aquosa de glicose e KNO_3 (0,1M); (d) frequência de ressonância paralela e solução aquosa de glicose e KNO_3 (0,1M).

Para a f_s o módulo da impedância é mais sensível em soluções menos condutivas como pode-se comprovar, comparando os coeficientes angulares das retas (parâmetro B) correspondentes às soluções de glicose sem e com eletrólito. O mesmo pode ser dito para a f_p , embora a diferença de inclinação seja ainda maior (cerca de 1,5 vezes contra 1,1 vezes). Além disso, essa inclinação é cerca de 2,4

vezes maior que a encontrada para a f_s com solução de glicose sem eletrólito e 1,8 vezes maior para a solução com eletrólito.

Com relação aos espectros do ângulo de fase mostrados na figura 31b, notamos que o ponto de máximo desloca-se para esquerda, quando aumentamos a densidade e viscosidade, devido à queda de frequência. Além disso, a intensidade desse ponto diminui à medida que a concentração de glicose aumenta. Portanto, o aumento de densidade e viscosidade da solução além de alterar o módulo da impedância, também influi no ângulo de fase da mesma.

Em resumo, a influência da densidade e viscosidade afeta de maneira mais comportada, quando comparado com o efeito da condutividade, tanto as frequências f_s e f_p , assim como a impedância e ângulo de fase associado a essas frequências.

III.6. Estudo da Influência da Δf da Solução Carregadora na Frequência de Oscilação do EPCD.

A figura 36 mostra o gráfico da variação de frequência de oscilação do cristal de quartzo em função da vazão da solução carregadora (KCl 0,1M). A variação da frequência de oscilação foi calculada em relação ao valor de frequência correspondente ao fluxo nulo da solução carregadora.

Figura 36. Gráfico da frequência de oscilação do cristal de quartzo em função da vazão da solução carregadora (KCl 0,1M)

Observando o gráfico da figura 36 podemos notar que para vazões compreendidas entre 1,1 e 7,2 mL·min⁻¹ ocorre uma queda pequena e não uniforme, na frequência de oscilação. Esse comportamento pode ser explicado pela pequena influência, na frequência de oscilação, dessa faixa de vazão. As variações observadas são provavelmente devidas à mudança de regime estático para o de fluxo da solução, variações da temperatura da cela, e ao erro experimental. Entretanto, para valores de vazão compreendidos na faixa de 7,2 e 13,9 mL·min⁻¹ é possível observar com maior nitidez uma tendência de diminuição da frequência de oscilação com o aumento da vazão. Porém, essa diminuição é pequena, sendo a maior variação de 6 Hz para uma resolução de medida de frequência de 1 Hz.

Podemos observar, ainda no gráfico, uma variação de apenas 4 Hz na frequência de oscilação quando aumentamos a vazão em uma ordem de grandeza, ou seja, de 1,1 mL·min⁻¹ para 13,9 mL·min⁻¹. Desta forma, para o sistema avaliado,

o regime de fluxo da solução carregadora provoca queda na frequência de oscilação em relação ao regime estático, porém a vazão influencia pouco se comparada à condutividade, densidade e viscosidade da solução carregadora.

III.7. Estudos do ESPCD Como Sensor Gravimétrico

III.7.1. Estudos Realizados com o PQC sem Recobrimento

Utilizando o arranjo experimental mostrado na figura 15 obtivemos o fiagrama ilustrado na figura 37. Ele representa a resposta do ESPCD, utilizando um PQC sem modificação superficial, para injeções sucessivas de 160 μL de uma solução aquosa 0,1M em KCl e saturada de clorofórmio (aproximadamente 0,07M, solução A) e de uma solução aquosa 0,1M em KCl e 5% (v/v) de acetona (0,86M, solução B).

Como podemos observar neste fiagrama, a resposta para a solução de acetona, que corresponde a uma queda de frequência de 66Hz, é aproximadamente 6 vezes maior do que para a solução de clorofórmio, cuja diminuição de frequência foi de apenas 10Hz. Essa diferença de resposta é atribuída à maior concentração da solução de acetona em relação a solução de clorofórmio.

As variações de frequência, provocadas pelas injeções de amostra, foram devidas principalmente à adsorção das substâncias na superfície do cristal e à diferença de propriedades reológicas entre a zona de amostra e a solução carregadora como densidade, viscosidade e condutividade.

Figura 37. Diagrama para cristal de quartzo sem recobrimento; injeções sucessivas de 160 μL de uma solução aquosa 0,1M em KCl e saturada de clorofórmio (aproximadamente 0,07M, solução A) e de uma solução aquosa 0,1M em KCl e 5% (v/v) de acetona (0,86M, solução B). Solução carregadora KCl 0,1M sob vazão de $4\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Essa diferença de propriedades reológicas é relevante no caso da solução de acetona, devido à sua maior concentração (0,86M) e pode ter contribuído significativamente na resposta do detector a essa solução. Entretanto, para a solução de clorofórmio, a qual é mais diluída, a adsorção das substâncias na superfície do cristal foi o fator predominante para a variação de frequência de oscilação observada.

Esse experimento serviu para demonstrar que a própria superfície do cristal é capaz de adsorver acetona e clorofórmio, embora proporcione pouca sensibilidade. Além disso, esses resultados serviram para fazermos comparações com um cristal recoberto com OV1.

III.7.2. Experimentos Realizados com o PQC Recoberto com O 1 (solução 1%(m/v))

A figura 38 mostra um fiagrama obtido com o ESPCD utilizando um PQC recoberto com uma película de OV1, obtida com uma solução 1% (m/v). Foram feitas 4 injeções sucessivas de 160 μ L das soluções A e B.

Figura 38. Fiagrama obtido com o ESPCD com um PQC recoberto com uma película de OV1 (solução 1%(m/V)); injeções sucessivas de 160 μ L das soluções A e B; solução carregadora KCl 0,1M sob vazão de 4mL min^{-1} .

A linha base demonstra ser bastante estável apresentando ruído de aproximadamente 1Hz.

Comparando essas respostas obtidas com aquelas extraídas com o cristal sem recobrimento, podemos afirmar que a variação de frequência para o clorofórmio aumentou significativamente, passando de 10Hz para aproximadamente 138Hz. Por outro lado, a sensibilidade para a acetona diminuiu, ocorrendo uma variação por volta de 35Hz que corresponde a aproximadamente a metade da variação obtida com o cristal sem recobrimento (66Hz). Esses

resultados demonstram uma maior afinidade do recobrimento de OV1 pelo clorofórmio, entretanto o mesmo não pode ser dito para a acetona. A superfície do cristal acaba por ter maior afinidade pela acetona do que o recobrimento utilizado.

A reprodutibilidade das injeções também foi muito boa tanto para a acetona como para o clorofórmio. Porém, não foi possível obter curvas analíticas, devido à adsorção das substâncias na tubulação de polietileno, o que provocava interferências para injeções de soluções de concentrações mais baixas. Além disso, a cela do ESPCD, construída em acrílico, também adsorvia clorofórmio e acetona.

III.7.3. Experimentos Realizados com PQC Recoberto com OV1 (Solução 2%(m/v))

As figuras 39 e 40 mostram fiagramas obtidos com o ESPCD utilizando um PQC recoberto com um filme de OV1, cuja deposição foi realizada com uma solução 2% (m/v) de OV1 em clorofórmio. Na figura 39 temos o fiagrama para três injeções sucessivas de 160 μ L da solução A e na figura 40 temos um outro fiagrama para duas injeções da solução B.

Em ambos os fiagramas, a linha base demonstra ser bastante instável. Esse fato está relacionado com a maior espessura da película de OV1 utilizada, a qual provoca um aumento na impedância entre a superfície do cristal e o eletrodo, fazendo com que o fator de qualidade do cristal (Q) diminua e consequentemente a frequência de oscilação torne-se instável. Infelizmente não foi possível determinar a espessura dos filmes depositados e desta forma não sabemos o quanto a película gerada com a solução 2% é mais espessa que a obtida com a solução 1%.

Figura 39. *Fiograma obtido utilizando um cristal de quartzo recoberto com OV1(solução 2%) para 3 injeções sucessivas de 160 μ L da solução A; solução carregadora KCl 0,1M sob vazão de 4mL $\cdot$ min⁻¹.*

Figura 40. *Fiograma obtido utilizando um cristal de quartzo recoberto com OV1(solução 2%) para 2 injeções sucessivas de 160 μ L da solução B; solução carregadora KCl 0,1M sob vazão de 4mL $\cdot$ min⁻¹.*

Com relação à resposta do ESPCD para as injeções de soluções de clorofórmio, observamos um aumento na frequência de oscilação, quando ocorre a passagem da zona de amostra pela cela, e posteriormente a frequência diminui. Esse comportamento é inverso àquele obtido com o cristal recoberto através da solução de OV1 1%(m/v).

Baseando-se em experiências anteriores⁽⁶⁰⁻⁶¹⁾, quando trabalhávamos em fase gasosa com cristais piezelétricos e uma recente publicação⁽⁵⁰⁾, formulamos uma explicação para o fenômeno relatado.

A sorção do clorofórmio na película provoca mudanças viscoelásticas do filme de OV1, de modo que o mesmo diminui a sua resistência oferecida ao processo oscilatório do cristal. Com o filme de OV1 mais espesso, essa maior liberdade de vibração do PQC acaba por aumentar a sua frequência de oscilação se contrapondo a sua queda devido ao aumento de massa provocado pela sorção do clorofórmio. Entretanto, para filmes de OV1 muito finos, as variações viscoelásticas influenciam pouco a frequência de oscilação, a qual é afetada praticamente pelo aumento de massa proporcionado pela sorção de clorofórmio.

Além disso, o filme em consideração possui propriedades viscoelásticas o que o exclui dos filmes aceitos pela equação de Sauerbrey⁽⁶⁾, a qual é válida apenas para filmes rígidos e de massa inferior a 1% da massa do cristal.

Com relação a acetona, a resposta ocorre através da diminuição de frequência, porém correspondente à metade (18Hz) do que a observada com o cristal recoberto com filme fino de OV1 (35Hz).

A acetona, como havíamos comentado, possui menor afinidade pela película de OV1 do que o clorofórmio, não sendo capaz de provocar grandes mudanças nas propriedades viscoelásticas da película, mesmo ela sendo mais espessa, e portanto a queda de frequência por aumento de massa prevalece.

Ao contrário do observado com o PQC recoberto com filme fino, a reprodutibilidade das injeções foi muito pobre, utilizando-se a película mais espessa, principalmente para o clorofórmio.

A partir destes resultados, concluímos que trabalhar com o ESPCD utilizando PQCs recobertos com filmes viscoelásticos é mais vantajoso quando essa película possui espessura pequena quando comparada com a do cristal. Caso contrário, a detecção está sujeita a anomalias, devido às maiores influência de mudanças de propriedades viscoelásticas do filme.

III.7.4. Resultados Obtidos com o PQC ilanizado com TC

A figura 41 mostra um fiagrama obtido com o ESPCD utilizando um PQC sem modificação superficial. Os picos observados correspondem à resposta do detector à 3 injeções sucessivas de 160 μ L da solução A.

A presença de clorofórmio na zona de amostra injetada provoca uma redução de aproximadamente 8Hz, em média, na frequência de oscilação do cristal. A relação sinal/ruído é de aproximadamente 8.

A figura 42 mostra um outro fiagrama obtido quando o detector utilizava um PQC com a superfície quimicamente modificada pelo processo de silanização com TCS. Este fiagrama representa 2 injeções de 160 μ L da solução A.

Figura 41. *fiagrama obtido com o ESPCD usando cristal sem sofrer silanização; injeções sucessivas de $160\mu\text{L}$ da solução A; solução carregadora KCl 0,1M sob vazão de $4\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.*

Figura 42. *Fiagrama obtido com o ESPCD utilizando um PQC silanizado com TCS para 2 injeções sucessivas de $160\mu\text{L}$ da solução A; solução carregadora KCl 0,1M sob vazão de $4\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.*

A variação de frequência proporcionada pela adsorção do clorofórmio foi de aproximadamente 50Hz, que corresponde, a aproximadamente, 6 vezes a variação de frequência obtida com o cristal sem silanização (8Hz). Essa diferença de sensibilidade indica a maior afinidade da superfície do cristal silanizado pelo clorofórmio. Esse aumento de afinidade está relacionado com a modificação química sofrida pela superfície do PQC. A superfície do cristal que era hidrofílica antes da silanização, devido à presença dos grupos silanóis, passou a ser hidrofóbica pela presença dos grupos metila, presos à superfície do PQC pela silanização. O caráter mais apolar da superfície do PQC silanizado é favorável à adsorção de clorofórmio.

Uma vez que apenas um lado do cristal foi silanizado, visualmente era possível distinguir a superfície modificada da normal, através da imersão do cristal em água. Após a remoção do PQC, o lado que permanece seco corresponde à superfície silanizada e o lado molhado corresponde à superfície não modificada.

Apesar dos resultados preliminares serem satisfatórios, a continuidade dos estudos com cristais modificados com TCS foram abandonados devido aos problemas, já relatados, com analitos orgânicos.

III.7.5. Estudos Realizados Com o PQC Silanizado com AEAPTS

A figura 43 mostra dois fiagramas obtidos com o ESPCD, utilizando um PQC normal e um outro cristal silanizado com AEAPTS, para detecção de íons Cu^{2+} .

Como podemos observar, a silanização do PQC confere ao detector um aumento significativo de sensibilidade aos íons Cu^{2+} . Isso se deve à grande capacidade de complexação de íons metálicos por parte dos grupos aminos imobilizados na superfície do PQC. Entretanto, notamos que a estabilidade do complexo formado é tão grande que, mesmo após a passagem da zona de amostra,

o metal permanece complexado, sendo liberado lentamente. Isso é evidenciado pelo patamar formado no fiagrama logo depois da queda de frequência. Para acelerar a desorção dos íons, foi necessário injetar 100 μ L de uma solução aquosa de EDTA (50mM, pH 8) para disponibilizar a superfície do cristal para novas injeções de amostra.

Figura 43. Fiagramas para injeções de 100 μ L de solução aquosa de KNO_3 0,1M e Cu^{2+} 600 μ M, (a) PQC sem modificação superficial, (b) PQC silanizado com AEAPTS. Solução carregadora KNO_3 0,1M (pH 7) e vazão de 1,1mL $\cdot$ min $^{-1}$. A letra i coincide com a chegada da amostra na cela e a letra e coincide com chegada da solução de EDTA (50 mM, pH 8).

Nos experimentos realizados com os cristais silanizados com AEAPTS, foi utilizada solução de KNO_3 (0,1M) como solução carregadora. Tentamos substituir essa solução por uma outra com efeito tamponante, entretanto os tampões testados (citrato, fosfato e carbonato) complexavam os íons metálicos. Uma opção, porém não testada, para um sistema tamponante que não complexa os íons metálicos da

solução amostra num pH ótimo (pH 7), seria o tampão “PIPES” (Piperazina-N,N'-bis[etanosulfonato]).

O pH das soluções amostra de Cu^{2+} e outros íons avaliados não eram ajustados, e tinham o valor aproximadamente 6. Para esse pH a interferência do íon H^+ é desprezível, entretanto verificamos que para concentrações acima de 10^{-4}M ocorre competição entre os íons hidrogênio e metálico. Essa interferência acabou por impossibilitar a detecção de íons metálicos que hidrolisam facilmente como Fe^{2+} , Fe^{3+} e Hg^{2+} , cujas soluções aquosas necessitam de pH baixo.

III.7.6. Curvas Analíticas para Detecção de Cu^{2+}

A figura 44 mostra curvas analíticas obtidas com o ESPCD para detecção de Cu^{2+} em diferentes valores de pH (5, 6, 7 e 8) da solução carregadora (KNO_3 0,1M). As curvas foram obtidas para uma faixa de concentração compreendida entre $50\mu\text{M}$ e 1mM . Como podemos observar nas curvas, para concentrações de Cu^{2+} dentro da faixa de $50\mu\text{M}$ e $600\mu\text{M}$, a variação de frequência assume um comportamento linear. Porém, acima de $600\mu\text{M}$ ocorre uma inflexão positiva das curvas que acentua-se à medida que aumentamos o pH da solução carregadora.

A sensibilidade do detector é bastante semelhante nos valores de pH 5, 6 e 8 da solução carregadora. Entretanto, uma maior sensibilidade é observada em pH 7 para concentrações de Cu^{2+} acima de $200\mu\text{M}$. Nessas condições, foi possível atingir um valor de aproximadamente $20\mu\text{M}$ para o limite de detecção. Esse limite foi calculado como sendo a concentração de Cu^{2+} capaz de causar uma variação de frequência correspondente a 3 desvios padrões do ruído da linha base.

Figura 44. Curvas analíticas obtidas para diferentes pH da solução carregadora (KNO_3 ; 0,1M) sob vazão de $1,1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; injeções de $100 \mu\text{L}$. Cada ponto corresponde à média das variações de frequência para 3 injeções da amostra

Resultante das simulações realizadas com o programa SEQEx⁽⁵⁹⁾, as figuras 45a e 45b mostram a distribuição das espécies contendo Cu^{2+} em função do pH de duas soluções aquosas, sendo uma formada a partir de concentrações iniciais de 1mM de etilenodiamina e $100 \mu\text{M}$ de Cu^{2+} e outra pela mesma concentração de etilenodiamina e 1mM de Cu^{2+} . Observando essas figuras, notamos uma igualdade de distribuição das espécies para ambas as concentrações iniciais de Cu^{2+} na faixa de pH compreendida entre 1 e 6. Nessa região, para pH 1 a espécie predominante é o Cu^{2+} , porém à medida que o pH aumenta, essa espécie é convertida em CuOH^+ de forma que acima de pH 4 praticamente não há mais Cu^{2+} presente. Somente a partir de pH 6, inicia-se a formação do complexo CuEd_2^{2+} , devido ao fato da etilenodiamina estar protonada em pH mais baixo. A maior constante de estabilidade do complexo CuEd_2^{2+} em relação a espécie CuOH^+ , faz com que a

última sofra uma diminuição de concentração à medida que o pH aumenta. Para a solução com concentração inicial de Cu^{2+} de $100\mu\text{M}$ (com excesso de ligante), praticamente não há mais a espécie CuOH^+ em pH 8, prevalecendo a espécie CuEd_2^{2+} . Por outro lado, para a solução com concentração inicial de Cu^{2+} de 1mM (concentração de metal igual à concentração de ligante) a diminuição da espécie CuOH^+ não ocorre tão acentuadamente com o aumento do pH, como na outra solução. Ainda neste caso, por volta de pH 9 a distribuição de CuOH^+ e CuEd_2^{2+} são praticamente idênticas, permanecendo assim até atingir pH por volta de 10,3 quando começa a ocorrer a formação do precipitado $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

Nota-se, que a etilenodiamina complexa preferencialmente o íon Cu^{2+} na proporção de dois ligantes para um metal e consequentemente a concentração de CuEd^{2+} é praticamente desprezível em toda a faixa de pH avaliada.

Figura 45a. Diagrama de distribuição das espécies contendo Cu^{2+} presentes em uma solução aquosa de Cu^{2+} ($100\mu\text{M}$) e etilenodiamina (1mM) em diferentes valores de pH

Figura 45b. Diagrama de distribuição das espécies contendo Cu^{2+} presentes em uma solução aquosa de Cu^{2+} (1mM) e etilenodiamina (1mM) em diferentes valores de pH

Se o processo de complexação dos íons Cu^{2+} pela superfície do cristal silanizado fosse igual ao simulado pelo programa SEQEx, seria esperado que a sensibilidade do detector crescesse à medida que o pH da solução carregadora aumentasse, dentro da faixa de 6 a 10, devido ao aumento do número de etilenodiaminas desprotonadas. Porém, de acordo com as curvas analíticas obtidas, a sensibilidade do detector para pH 7 é maior do que para pH 8. Assim, no aspecto da sensibilidade do detector, a simulação não concorda com os resultados experimentais obtidos.

A figura 46 apresenta um gráfico simulado da concentração da espécie formada pela complexação de um íon Cu^{2+} e duas etilenodiaminas em função da concentração inicial de Cu^{2+} e do pH da solução.

Figura 46. Concentração de CuEd_2^{2+} versus $p\text{Cu}^{2+}$ ($-\log$ da concentração inicial de Cu^{2+}) e pH de uma solução aquosa contendo 1mM de etilenodiamina.

Como podemos observar na figura 46, para concentrações acima de $100\mu\text{M}$ e pH superiores a 6 ocorre um grande aumento da concentração da espécie CuEd_2^{2+} . Esse fato pode explicar a inflexão observada nas curvas analíticas obtidas com o detector. Entretanto, não podemos afirmar categoricamente baseando-se apenas nas simulações realizadas, uma vez que, o sistema considerado pelo programa difere em alguns aspectos do experimental.

Temos que considerar que o programa de simulações trabalha com uma solução homogênea, estática, na qual o ligante se encontra livre, ao passo que, no nosso sistema o ligante está preso à superfície do cristal e a solução está em fluxo contínuo. Para podermos compreender melhor os resultados obtidos, seria necessário estudar o mecanismos de complexação na superfície modificada do cristal e estabelecer as constantes de estabilidade dos complexos formados, o que

foge aos objetivos do trabalho em questão. De qualquer maneira, essas simulações serviram para demonstrar que não é possível comparar o sistema avaliado simplesmente com uma solução em um béquer e por isso as simulações realizadas não foram completamente concordantes com os resultados experimentais.

Além do processo de complexação, os fenômenos observados nas curvas analíticas também podem estar relacionados com mudanças de propriedades mecânicas da superfície do cristal em decorrência da adsorção dos íons Cu^{2+} . Entretanto, essas afirmações tem apenas um caráter especulativo.

III.7.7. Influência da Vazão da Solução Carregadora na Sensibilidade do Detector

A figura 47 mostra um gráfico, no qual temos a variação de frequência em função da vazão da solução carregadora (KNO_3 ; 0,1M; pH 7) para injeções de uma solução de KNO_3 (0,1M) e Cu^{2+} (500 μM).

Figura 47. Gráfico da resposta do detector para injeções de 100 μL de solução de KNO_3 (0,1M) e Cu^{2+} (500 μM) em diferentes valores de vazão da solução carregadora (KNO_3 0,1M; pH 7).

Observando o gráfico, notamos que a sensibilidade do detector diminui com o aumento da vazão da solução carregadora. Pequenas variações para vazões na faixa de 1 até $5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ causam um decréscimo acentuado na sensibilidade, porém, as mesmas variações para vazões acima de $5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ afetam menos a sensibilidade, que tende a estabilizar-se.

A queda de sensibilidade com a vazão da solução carregadora está relacionada com o tempo de residência da amostra dentro da cela do detector. Assim, o aumento do tempo de permanência proporciona maior probabilidade dos íons Cu^{2+} difundirem-se para a superfície do cristal e serem complexados. Além disso, permite que haja tempo suficiente para outras espécies liberarem os seus íons Cu^{2+} que também serão complexados. Desta forma, uma maneira de aumentar a sensibilidade do detector seria utilizar vazões extremamente baixas da solução carregadora. Porém, vazões baixas implicam em maior intervalo de tempo entre injeções consecutivas e, para análise por injeção em fluxo (FIA), o número de análises por hora é um parâmetro importante. Por isso, escolhemos a vazão de $1,1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a fim de obter um compromisso entre sensibilidade e frequência de amostragem que para essa vazão foi de 30 injeções/hora.

III.7.8. Análise de Outros Cátions

A figura 48a mostra a variação de frequência causada pela injeção de $100\mu\text{L}$ de soluções de íons metálicos ($600\mu\text{M}$) tais como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} . A figura 48b mostra as mesmas variações de frequência, porém relativas à massa atômica de cada íon. Foi avaliado a sensibilidade do detector também para os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Hg^{2+} . Porém, as soluções desses íons estavam a um pH baixo (por volta de 3) para evitar hidrólise. Entretanto, como já comentamos, o detector é bastante sensível aos íons H^{+} , principalmente para concentrações acima de 10^{-4}M . Desta forma, o detector acabou respondendo às soluções, mas os íons H^{+} acabaram

por interferir na resposta, de modo que resolvemos não incluir os resultados para o Fe^{2+} , Fe^{3+} e Hg^{2+} .

Observando as figuras 48a e 48b, podemos notar a maior sensibilidade do detector pelos íons Cu^{2+} , cuja variação de frequência proporcionada (88Hz) é aproximadamente 7 vezes maior que a observada para os íons Zn^{2+} (13Hz), para os quais o detector apresentou a segunda maior sensibilidade. As variações de frequência proporcionadas pelos íons Mg^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} foram bastante próximas, sendo respectivamente 4, 5 e 7Hz. Entretanto a variação relativa para o Mg^{2+} é maior devido a sua menor massa atômica.

Figura 48a. Resposta do ESPCD para injeções de $100\mu\text{L}$ de soluções aquosas de KNO_3 (0,1M) e diferentes cátions ($600\mu\text{M}$). Solução carregadora KNO_3 (0,1 M pH 7) vazão de $1,1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Cada resultado corresponde à média das variações de frequência para 3 injeções da amostra

Figura 48b. Resposta do ESPCD relativa à massa atômica dos cátions avaliados. Injeções de $100\mu\text{L}$ de soluções aquosas de KNO_3 ($0,1\text{M}$) e diferentes cátions ($600\mu\text{M}$). Solução carregadora KNO_3 ($0,1\text{M}$ pH 7) vazão de $1,1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Fazendo novamente uma analogia com a etilenodiamina, as constantes de estabilidade dos complexos formados entre os íons Co^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} e a etilenodiamina (ver apêndice C) não são tão diferentes do que as dos íons Cu^{2+} . Entretanto, nota-se uma seletividade do detector por estes íons. Havíamos formulado a hipótese de que essa seletividade poderia estar relacionado a fatores cinéticos. Para testar essa hipótese, fizemos experimentos de stopped-flow, que consistia em interromper o fluxo da solução carregadora quando a zona de amostra atingisse o detector. O objetivo desse experimento era de aumentar o tempo de residência dos íons dentro da cela e consequentemente dar tempo para que possíveis complexações mais lentas também ocorressem. Os resultados obtidos descartaram a hipótese do efeito cinético, uma vez que quando o fluxo era interrompido ocorria um aumento no sinal analítico, mas era de maneira idêntica para todos os íons.

A constante de estabilidade do único complexo formado entre os íons Mg^{2+} e a etilenodiamina é a menor de todos os íons avaliados, porém a sensibilidade relativa à massa atômica, apresentada pelo detector, é maior que a dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} .

Esses resultados leva-nos novamente a repensar no mecanismos de complexação que ocorre na superfície do cristal e nas constantes de estabilidade dos complexos formados, que evidenciam serem diferentes daqueles conhecidos em soluções aquosas.

III.7.9. Influência da Temperatura na Sensibilidade do ESPCD com Cristal Silanizado com AEPTS

Avaliamos o efeito da temperatura na sensibilidade do detector (utilizando o cristal silanizado com AEPTS) injetando 100 μL de solução de KNO_3 (0,1M) e Cu^{2+} (600 μM) para diferentes temperaturas da solução carregadora. Na faixa de temperatura explorada (17,0°C até 34,5°C em passos de 2°C) não foi observada nenhuma variação significativa na sensibilidade do detector. Portanto, a temperatura de trabalho não é um fator crítico para a sensibilidade do detector, nas circunstâncias em que ele está atuando. Assim, basta apenas que a temperatura de operação seja estabilizada.

III.7.10. Influência da Adsorção de Íons Cu^{2+} na Superfície do PQC na Impedância Elétrica Oferecida Pela Cella de Detecção do ESPCD.

As figuras 49a e 49b mostram, respectivamente, os espectros do módulo de impedância e do ângulo de fase oferecidos pela cela de detecção do ESPCD, utilizando PQC silanizado com AEPTS, quando percorrida apenas pela solução carregadora (KNO_3 ; 0,1M; pH 7) e após a passagem de uma solução aquosa de KNO_3 (0,1M) e Cu^{2+} (100 μM) durante 15 minutos.

Figura 49a. Espectros do módulo da impedância oferecida pela cela de detecção do ESPCD, utilizando PQC silanizado com AEAPTS, quando percorrida por uma solução aquosa de KNO_3 (0,1M; pH 7) e por uma solução aquosa de KNO_3 (0,1M) e Cu^{2+} ($100\mu\text{M}$).

Figura 49b. Espectros do ângulo de fase da impedância oferecida pela cela de detecção do ESPCD, utilizando PQC silanizado com AEAPTS, quando percorrida por uma solução aquosa de KNO_3 (0,1M; pH 7) e por uma solução aquosa de KNO_3 (0,1M) e Cu^{2+} ($100\mu\text{M}$).

A variação de f_s medida com o sistema convencional, ou seja, com o uso de um freqüencímetro foi cerca de 200 Hz. A mesma freqüência medida através dos espectros de impedância, foi de 191 Hz para f_s e 192 Hz para f_p . Portanto, houve uma concordância entre as duas freqüências de ressonância, no que se refere à variação das mesmas. Esse fato não ocorreu quando variamos a condutividade, densidade e viscosidade da solução carregadora. Assim, as duas freqüências de oscilação variam de maneira semelhante à adsorção de massa na superfície do PQC.

No que se refere à variação de impedância nota-se que ela diminuiu, sendo que a variação foi de 46,2 ohm para f_s e 62,8 ohm para f_p . Desta vez, notamos variações diferentes de módulo da impedância para mudanças de freqüências praticamente semelhantes. Entretanto, essa variação é significativamente menor do que a observada para quedas de freqüências análogas provocadas por mudanças de condutividade, viscosidade ou densidade da solução carregadora. Assim, podemos dizer que a adsorção de massa na superfície do cristal provoca uma diminuição igual das freqüências f_s e f_p e o módulo da impedância da cela nessas freqüências varia pouco se comparada com o efeito produzido pela mudança das propriedades reológicas da solução carregadora.

Em relação ao ângulo de fase, podemos notar novamente que o principal efeito é o deslocamento do espectro e o amortecimento do seu pico.

III.8. Durabilidade da Superfície Modificada com AEAPTS

Foi possível trabalhar de maneira exaustiva com um cristal silanizado por volta de dois meses, com uma diminuição de sensibilidade de aproximadamente 20%. Essa diminuição de sensibilidade se deve à hidrólise sofrida pela superfície modificada por causa das inúmeras injeções de solução de EDTA (50 mM pH 8). Essa solução, por estar em um pH relativamente alto, lentamente desgasta a superfície silanizada por hidrólise. Esse foi um dos motivos de abandonarmos

soluções de EDTA com pH mais elevado, que aumentaria a eficiência da remoção dos íons adsorvidos. De qualquer maneira, a superfície modificada demonstrou uma grande estabilidade se comparada às modificações feitas com recobrimentos poliméricos, que duram por volta de uma semana de uso.

Foi testada a possibilidade de regeneração da superfície original do cristal, através da sua imersão em uma solução de NaOH 3M durante um determinado tempo. Assim, um dos cristais utilizados nos experimentos citados anteriormente foi utilizado para detectar a injeção de 100 μL de uma solução de KNO_3 0,1M e Cu^{2+} 800 μM proporcionando uma variação de frequência de 62 Hz. A figura 50a mostra a resposta do ESPCD a essa injeção. Em seguida o cristal foi mergulhado na solução de NaOH durante 30 minutos e posteriormente foi lavado com água deionizada, seco e montado na cela de detecção. Repetimos a injeção de solução de Cu^{2+} e observamos a variação de frequência de 5 Hz, como mostra a figura 50b. Houve uma significativa diminuição de 57 Hz na resposta do detector em relação à injeção anterior, porém a pequena variação de frequência observada demonstra que a superfície do cristal não foi completamente regenerada.

Assim, novamente mergulhamos o cristal na solução de NaOH por mais 30 minutos e repetimos todo procedimento anterior. Desta vez, o detector não respondeu à injeção da solução de Cu^{2+} , como mostra a figura 50c, demonstrando que a superfície do cristal havia sido completamente regenerada. Portanto, 1 hora de imersão em uma solução de NaOH 3M é suficiente para remover a superfície modificada do cristal. Com a superfície regenerada é possível fazer novas modificações e portanto reaproveitar o cristal.

Figura 50. Resposta do ESPCD para injeções de soluções de Cu^{2+} ($800\mu\text{M}$). (a) cristal silanizado e usado durante 2 meses. (b) o mesmo cristal após 30 minutos imerso em uma solução 3M de NaOH. (c) o mesmo cristal após mais 30 minutos imerso em uma solução 3M de NaOH. Volume de injeção, $100\mu\text{L}$. Solução carregadora, KNO_3 0,1 M (pH 7) e vazão de $1,1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A letra i coincide com as injeções da amostra e a letra e coincide com injeções de solução de EDTA (0,05 M, pH 8).

IV. CONCLUSÕES

Com relação ao detector desenvolvido, vale a pena ressaltar o baixo custo de confecção do mesmo. Os eletrodos de latão, utilizados na cela de detecção, dispensaram o uso de materiais nobres, os quais encareceriam o detector. O circuito oscilador utilizado é bastante simples além de eficiente e estável para atuar na configuração ESPC. No arranjo experimental utilizado, apenas o multímetro e o computador representam um custo maior. Os reagentes, empregados na modificação dos cristais, também são baratos e a quantidade utilizada nas reações é pequena.

Os estudos de caracterização demonstraram que a frequência de oscilação é influenciada pela condutividade, viscosidade e densidade da solução como descrito pela literatura. Entretanto, a não concordância entre as inclinações das curvas obtidas experimentalmente e pela equação de Kanazawa e Gordon⁽¹⁵⁾, para a variação de frequência de oscilação em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, sugere que esta equação ainda não seja apropriada, quando utilizamos o cristal livre dos eletrodos metálicos. Seria necessário para a equação um fator de correção relacionado com as diferenças de interações entre o líquido e a superfície do cristal.

De acordo com o circuito equivalente proposto e a condutividade da solução utilizada, a permissividade do líquido tem pouca influência na frequência de oscilação, de modo que não foi alvo de nossos estudos.

Comparando a configuração estudada e a convencional, podemos concluir que o fato de separarmos os eletrodos metálicos do PQC e mantê-los a uma pequena distância do cristal aumenta a complexidade do sistema. Isso torna a utilização de PQCs na configuração ESPC como detectores em fase líquida ou gasosa pouco explorada no meio científico.

A análise da impedância oferecida pela cela de detecção do ESPCD, mostrou que se esse método fosse mais simples, poderíamos utilizá-lo para

monitorar o comportamento elétrico do sistema, ao invés de medir a frequência de oscilação do circuito oscilador. A análise de impedância demonstrou ser uma ferramenta poderosa para entendermos os fenômenos associados à oscilação do PQC e às suas variações provocadas por fatores externos ao sistema do cristal. Entretanto, não foi possível aprofundarmos muito nessas investigações, uma vez que só dispusemos do analisador de impedância a partir da segunda metade do trabalho. Mesmo assim, foi possível observar certos fenômenos e formular alguns raciocínios, mesmo em caráter especulativo. Por exemplo, verificamos que a frequência de ressonância paralela é menos sensível à variação de condutividade, densidade e viscosidade da solução carregadora. Entretanto, as duas frequências de ressonância variam de maneira semelhante ao aumento de massa na superfície do cristal. Um aprofundamento desses estudos se faz necessário, visto que vários fenômenos ficaram sem explicação.

A utilização do ESPCD, como sensor gravimétrico, demonstrou ser possível tanto através do uso de películas de recobrimento, assim como, a partir de modificações químicas (silanização) da superfície do PQC. Entretanto, para trabalharmos com analitos orgânicos seria necessário confeccionar a cela de detecção e toda tubulação com material, que não adsorvesse essas substâncias, como o aço inoxidável, por exemplo.

As silanizações efetuadas demonstraram as suas viabilidades, devido à maior robustez que elas conferem ao detector, quando comparadas ao uso de filmes depositados fisicamente. A possibilidade de modificação química da superfície do PQC é a grande vantagem da configuração ESPC quando comparada às outras, uma vez que, a superfície do cristal fica livre de eletrodos. Entretanto, há a desvantagem da necessidade de controlar um maior número de parâmetros, que influenciam a frequência de oscilação, quando se usa esta configuração em sensores gravimétricos.

Não foi realizada uma análise de superfície capaz de caracterizar química e morfologicamente as superfícies silanizadas dos PQC.

A silanização efetivamente testada foi realizada com o reagente AEAPTS, cujos resultados obtidos foram bastante promissores. Entretanto, para essa superfície modificada, ficou faltando, uma resposta confiável que explicasse a maior sensibilidade do detector para os íons Cu^{2+} e as inflexões das suas curvas analíticas. A analogia da superfície modificada como sendo várias etilenodiaminas presas ao PQC, não é comprovada simplesmente através da comparação com uma solução de etilenodiamina livre. Desta forma, um estudo do mecanismo de complexação e das constantes de estabilidades dos complexos formados se faz necessário para entendermos os fenômenos observados. Além disso, faltou encontrar uma solução tampão para trabalhar em pH 7 e que não complexasse os íons metálicos utilizados. Para essa finalidade, o tampão PIPES é um dos indicados.

Apesar da rigidez da superfície modificada do PQC com AEAPTS, comprovamos que é possível regenerá-la simplesmente mergulhando o cristal durante uma hora em solução concentrada de NaOH.

Com relação à sensibilidade do ESPCD, podemos dizer que ela foi boa, uma vez que trabalhamos com cristais de 3,5 MHz, enquanto os trabalhos encontrados na literatura usam cristais de 9 e 10 MHz. De acordo com a equação de Sauerbrey⁽⁶⁾, quanto maior a frequência de oscilação nominal do cristal melhor é a sua sensibilidade à massa depositada sobre sua superfície. Trabalhando em modo FIA, sem otimizar o sistema, conseguimos chegar a um limite de detecção de aproximadamente 20 μM para íons Cu^{2+} utilizando PQC silanizado com AEAPTS. Se utilizássemos um cristal de 10 MHz e otimizássemos o sistema, certamente chegaríamos a um limite de detecção inferior. Uma outra maneira de aumentar a sensibilidade do detector, porém não foi testada, seria a de fazer pré-concentração dos íons metálicos no próprio cristal, através da passagem continua pela cela de

detecção da solução amostra durante um certo tempo. Isso seria possível, devido à baixa reversibilidade da superfície modificada com AEAPTS.

Finalmente, podemos dizer que o trabalho realizado ainda é modesto perto do que pode ser feito com a configuração ESPC utilizando cristais modificados quimicamente. Entretanto, consideramos uma boa contribuição e um guia para futuros trabalhos que venham a ser realizados nesta área.

V. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como foi comentado na seção de conclusões, muitos fenômenos observados com o ESPCD não foram completamente elucidados e , portanto, necessitam serem estudados mais profundamente. Assim, seriam importantes novos estudos envolvendo a análise do módulo e do ângulo de fase da impedância oferecida pela cela de detecção, visando um melhor entendimento da correlação entre esses parâmetros e as variações de frequências de ressonância série e paralela.

Com relação ao arranjo experimental, podemos tornar mais eficiente o sistema de termostatização da cela de detecção e das soluções carregadora e amostra. Além disso, é possível substituir o programa de aquisição de dados por um outro implementado em uma linguagem mais moderna como a HPVEE (Hewlett Packard), por exemplo.

No que se refere às modificações químicas da superfície do PQC, existe a possibilidade do desenvolvimento de novos dispositivos e métodos de silanização dos cristais. A modificação de uma superfície poderia ser feita em várias etapas ou através da síntese de um reagente específico e realizada em uma única etapa. Um exemplo de modificação multietapa seria reagir a superfície, silanizada com AEAPTS, com um outro reagente contendo os grupos funcionais de interesse, uma vez que os grupos aminos são reativos.

Depois de obtermos a modificação do PQC, um estudo da interação entre a superfície e o analito seria de grande importância para entendermos fenômenos como os observados com o PQC silanizado com o AEAPTS. Assim, seria necessário utilizar uma técnica de análise capaz de caracterizar química e morfologicamente a superfície do cristal modificado, o que ficou faltando em nosso trabalho.

Desenvolvendo-se várias modificações, seria interessante implementar um arranjo com vários cristais, cada um com uma modificação diferente, o que traria uma maior seletividade ao sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) J. Curie, M. P. Curie, *Bull. Soc. Min. Paris*, **3** (1880) 90.
- 2) G. Lippman, *An. Chim. Phys.*, **24** (1881) 145.
- 3) P. W. Mason: “Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics”, D. Van Nostrand Company, Inc 1950.
- 4) L. J. Slutsky, W. H. Wade, *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 2688.
- 5) W. G. Cady: “Piezoelectricity”, First Edition, MacGraw-Hill, New York (1946).
- 6) G. Z. Sauerbrey, *Z. Physik*, **155** (1959) 206.
- 7) W. H. King, *Anal. Chem.*, **36** (1994) 1735.
- 8) T. Nomura, M. Okuhara, K. Murata, O. Hattori, *Bunseki Kagaku*, **30** (1981) 417.
- 9) G. G. Guilbault, J. M. Jordan, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **19** (1988) 1.
- 10) E. Benes , M. Groschl, W. Burger, M. Schmid, *Sensors and Actuators A* **48** (1995) 1.
- 11) C. Henry, *Anal. Chem.*, **98** (1996) 625A.
- 12) J. F. de Andrade, O. Fatibello Filho, G. de Oliveira Neto, G. G. Guilbault, *Química Nova*, **14** (1991) 272.
- 13) A. A. Suleman, G. G. Guilbault, *Analyst*, **119** (1994) 2279.
- 14) T. Nomura, M. Okuhara, *Anal. Chim. Acta*, **142** (1982) 281.
- 15) K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II, *Anal. Chim. Acta*, **175** (1985) 99.
- 16) T. Nomura, T. Yanagihara, T. Mitsui, *Anal. Chim. Acta*, **248** (1991) 329.
- 17) S. Dazhong, L. Song, K. Qi, N. Lihua, Y. Shouzhuo, *Analyst*, **118** (1993) 1143.
- 18) K. Tadada, T. Tatsuma, N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, **370** (1994) 103.
- 19) Z. Mo, L. Nie, S. Yao, *J. Electroanal. Chem.*, **316** (1991) 79.
- 20) Y. Xu, d. Shen, Q. Xie, L. Nie, S. Yao, *J. Electroanal. Chem.*, **387** (1995) 23.
- 21) S. Dazhong, H. Mingshan, N. Lihua, Y. Shouzhuo, *J. Electroanal. Chem.*, **371** (1994) 117.

- 22) T. Nomura, W. Watanabe, *Anal. Chim. Acta*, **175** (1985) 109.
- 23) Y. Xu, D. Shen, O. Xie, L. Nie, S. Yao, *J. Electroanal. Chem.*, **387** (1995) 23.
- 24) M. Rodahl, F. Höök, B. Kasemo, *Anal. Chem.*, **68** (1996) 2219.
- 25) S. J. Martin, J. J. Spates, K. O. Wessendorf, T. W. Schneider, *Anal. Chem.*, **69** (1997) 2050.
- 26) S. Bruckenstein, M. Shay, Pittsburgh Conference and Exposition, Atlantic City, NJ (1983) abstracts.
- 27) T. Nomura, F. Tanaka, *Bunseki Kagaku*, **39** (1990) 773.
- 28) W. G. Cady, *Physics*, **7** (1936) 237.
- 29) W. Zhu, W. Wei, L. Nie, S. Yao, *Anal. Chim. Acta*, **282** (1993) 535.
- 30) W. Zhu, W. Wei, Z. Mo, L. Nie, S. Yao, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 2568.
- 31) T. Nomura, M. Isawa, H. Matsuzawa, Y. Shibukawa, *Anal. Chim. Acta*, **286** (1994) 205.
- 32) F. He, Q. Geng, W. Zhu, L. Nie, S. Yao, C. Meifeng, *Anal. Chim. Acta*, **289** (1994) 313.
- 33) T. Nomura, M. Kumagai, A. Sato, *Anal. Chim. Acta*, **343** (1997) 209.
- 34) T. Nomura, T. Egawa, *Anal. Chim. Acta*, **339** (1997) 187.
- 35) S. Dazhong, P. Songmin, K. Qi, X. Yanhui, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361** (1998) 424.
- 36) D. Z. Shen, Y. H. Xue, Q. Kang, Q. J. Xie, L. X. Chen, *Microchemical Journal*, **60** (1998) 1.
- 37) T. Nomura, A Sato, *Anal. Chim. Acta*, **374** (1998) 291.
- 38) S. Dazhong, X. Qingji, K. Qi, X. Yanhui, *Mikrochim. Acta*, **128** (1998) 229.
- 39) T. Nomura, T. Nagamune, *Anal. Chim. Acta*, **155** (1983) 231.
- 40) T. Nomura, M Fujisawa, *Anal. Chim. Acta*, **182** (1986) 267.
- 41) S. Z. Yao, S. L. Dan, L. H. Nie, *Anal. Chim. Acta*, **209** (1988) 213.
- 42) C. S. Pedreño, J. A. Ortuño, D. Martinez, *Anal. Chim. Acta*, **263** (1992) 143.
- 43) J.J. McCallum, *Analyst*, **114** (1989) 1173.

- 44) C. H. Thomas, J. P. Gareth, *Analyst*, **120** (1995) 161.
- 45) R. A. McGill, *SPE ANTEC Indianapolis Proceedings (Society of Plastic Engineers Annual Technical Conference)*, (1996) 2080.
- 46) R. Andrew, M. H. Abraham, J. W. Grate, *Chemtech*, **24** (1994) 27.
- 47) S. J. Yih, S. S. Jeng, *Analyst*, **120** (1995) 517.
- 48) X. C. Zhou, S. C. Ng, D. S. O. Chan, S. F. Y. Li, *Anal. Chim. Acta*, **345** (1997) 29.
- 49) M. T. Gomes, A. C. Duarte, J. P. Oliveira, *Anal. Chim. Acta*, **300** (1995) 329.
- 50) J. W. Grate, S. N. Kaganove, V. R. Bhethanabotia, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 199.
- 51) F. Caruso, E. Rodda, D. N. Furlong, K. Niikura, Y. Okahata, *Anal. Chem.*, **69** (1997) 2043.
- 52) M. Minunni, P. Skládal, M. Mascini, *Analytical Letters*, **27** (1994) 1475.
- 53) P. L. Konash, G. J. Bastiaans, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 1929.
- 54) J. Horáček, P. Skládal, *Anal. Chim. Acta*, **347** (1997) 43.
- 55) M. Nakajima, K. Kimura, T. Shono, *Anal. Chem.*, **55** (1983) 463.
- 56) A. S. Takayama, Reações de Ligação com a Sílica Gel, IQ-USP- São Paulo (1989) Dissertação de Mestrado.
- 57) O. E. Brust, I. Sebastian, I. Halász, *J. Chromatography*, **83** (1973) 15.
- 58) W. A. Aue, C. R. Hastings, *J. Chromatography*, **53** (1973) 319.
- 59) R. Mioshi, IQ-USP- São Paulo (1996) Dissertação de Mestrado.
- 60) D.P. de Jesus, G.A. de Medeiros, C.L. do Lago, IX Encontro Nacional de Química Analítica, São Carlos - SP (1997) 347.
- 61) D. P. de Jesus, G. A. de Medeiros, C.L. do Lago, *Química Nova*, **22** (1999) 131.

GLOSSÁRIO

%(m/v)	Percentagem massa/volume
%(v/v)	Percentagem volume/volume
AEPTS	N-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxissilano
ASCII	American Standard Code for Information Interchange (Código Padrão Americano para Intercâmbio de Informações)
cm	Centímetro (submúltiplo da unidade de comprimento metro (m))
C _o	Capacitor que representa a capacitância estática de um cristal piezelétrico de quartzo
cP	Centipoise (submúltiplo da unidade de medida de viscosidade Poise (P))
C _q	Capacitor que representa a capacitância dinâmica de um cristal piezelétrico de quartzo
EDTA	Etilenodiaminotretacético
ESPC	Electrode-Separated Piezoelectric Crystal (Cristal Piezelétrico com Eletrodos Separados)
ESPCD	Electrode-Separated Piezoelectric Crystal Detector (Detector a Cristal Piezelétrico com Eletrodos Separados)
F	Faraday (unidade de medida de capacitância)
FIA	Flow Injection Analysis (Análise por Injeção em Fluxo)
<i>f_p</i>	Frequência de ressonância paralela

f_s	Frequência de ressonância série
H	Henri (unidade de medida de indutância)
Hz	Hertz (unidade de medida de frequência)
L_q	Indutor que representa a indutância dinâmica de um cristal piezelétrico de quartzo
min	Minuto (múltiplo da unidade de medida de tempo segundo (s))
OV1	Poli(dimetilsiloxano)
pCu^{2+}	Logaritmo negativo da concentração inicial de Cu^{2+}
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PQC	Piezoelectric Quartz Crystal (Cristal Piezelétrico de Quartzo)
PQCEC	Piezoelectric Quartz Crystal Electronic Component (Cristal Piezelétrico de Quartzo como Componente Eletrônico)
R_q	Resistor que representa a resistência dinâmica de um cristal piezelétrico de quartzo
S	Siemes (unidade de medida de condutividade)
s	Segundo (unidade de medida de tempo)
SEQEx	Programa de Simulação de Equilíbrios Químicos por Extensão
TMS	Trimetilclorosilano
TSM	Thickness Shear Mode (Modo de Cisalhamento de Espessura)
TTL	Transistor Transistor Logic (Lógica Transistor Transistor)
ΔF	Variação de frequência de oscilação

M	Molar (unidade de medida de concentração, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
Ω	Ohm (unidade de medida de resistência elétrica ou módulo de impedância elétrica)
α	Fração molar de uma espécie em uma solução
η	Viscosidade
ρ	Densidade
g	Grama (unidade de medida de massa)

APÊNDICE A

Tela do Programa de Aquisição de Dados do Analisador de Impedâncias HP 4194A (Hewlett Packard)

APÊNDICE B

Listagem do Programa de Aquisição de dados do ESPCD

Program Piezeletrico;

{Programa de aquisicao de dados do detector piezeletrico}

{*****}
{Declaracao das bibliotecas e diretivas utilizadas pelo programa}

Uses P60hplib,Crt,Dos,Graph;
{ \$I tiodecl.ex }

{*****}
{Declaracao dos tipos}

Type
Str8 = String[8];
Str10 = String[10];
String15 = String[15];

{*****}
{Declaracao de constantes}

Const
Base = 722;
Isc = 7;

{*****}
{Declaracao das variaveis globais}

Var
Tempo0: LongInt;
Fx, Fy, Fmin, Fmax,Lfr,Lf,Lifr: Real;
S,Nome,Fr : String;
GraphDriver,GraphMode,Tamanho,
Px,Py,Code : Integer;
x : Array[1..10] of String15;
Buffer: Array[1..10240] of Byte;
Arq: Text;
Range:Char;

{*****}
{Procedimento de verificacao de erros retornados pela unit P60HPIB}

PROCEDURE Error_handler (error: integer; routine: str10);

BEGIN


```

IF error <> noerr THEN BEGIN
    writeln;
    writeln ('Error in call to ', routine);
    writeln (error:6, Errstr (error));
    writeln;
    write ('Press <RETURN> to continue program: ');
    readln;
END; { if }
END;
{ ***** }
{ Procedimento de inicializacao do Programa }

Procedure Initialize;
var
    return_status: integer;

begin
    return_status := IORESET (Isc);
    Error_handler (return_status, 'IORESET ');
    return_status := IOTIMEOUT (Isc, 5);
    Error_handler (return_status, 'IOTIMEOUT ');
    return_status := IOCLEAR (Isc);
    Error_handler (return_status, 'IOCLEAR ');
end;

{ ***** }
{ Procedimento que envia os comandos ao multmetro }

Procedure Escrever(S : String);
Begin
    IOOutputs(Base,S,Length(S));
End;

{ ***** }
{ Funcao que faz a leitura do valor numerico da medida realizada pelo multmetro }

Function Ler : String;
var S : String;
    Tamanho : Integer;
Begin
    Tamanho := 18;
    IOEnters(Base,S,Tamanho);
    S[0] := Char(16);
    Ler := S;
End;

```

```
{*****}
{Funcao que retorna a hora, os minutos , os segundos e os centesimos de se-
gundos correntes no sistema operacional}
```

```
Function GetTempo : LongInt;
var hora, minuto, segundo, seg100 : Word;
Begin
  GetTime(hora,minuto,segundo,seg100);
  GetTempo := longint(hora) * 3600 * 100 +
    longint(minuto) * 60 * 100 +
    longint(segundo) * 100 +
    seg100
  If (GetTempo – Tempo0) >0
  then GetTempo:= GetTempo – Tempo0
  else GetTempo:= GetTempo + 24*3600*100 – Tempo0;
End;
```

```
{*****}
{Procedimento que guarda o tempo inicial quando o programa e executado}
```

```
Procedure ZeraCronometro;
Begin
  Tempo0 := Gettempo;
End;
```

```
{*****}
{Corpo do programa}
{*****}
{Trecho do programa que cria o arquivo onde os dados serao armazenados}
```

```
BEGIN
  clrscr;
  write('Nome do arquivo:');
  readln(Nome);
  assign (arq,'c:\tp\resultad\' + (nome)+'\dat');
  settextbuf(Arq,Buffer);
  rewrite(Arq);
```

```
{*****}
{Trecho do programa que realiza a inicializacao do programa}
```

```
Tempo0:=0;
ZeraCronometro;
Initialize;
```

```
{*****}
{Este trecho do programa configura o multimetro para medidas de frequencia}
```

```
Escrever('PRESET NORM');
```

```

Escrever('DELAY 0');
Escrever('TRIG SYN');
Escrever('ACBAND 3E6,4E6');
Escrever('FSOURCE ACDCV');
Escrever('FREQ 5,.0001');
Escrever('NRDGS 1,SYN');
Escrever('LEVEL 0,AC');

```

```

{*****}
{Este trecho do programa destina-se a parte grafica do programa}

```

```

Fr:=Ler;
val(Fr,Lfr,Code);
Fmin:=Lfr;
Fmax:=Fmin+200 ;
DirectVideo := False;
GraphDriver := Detect; { Set flag: do detection }
InitGraph(GraphDriver, GraphMode, 'C:\tp\bgi');
setcolor(10);
rectangle(0,50,638, 440);
setcolor(12);
outtextxy(300,445,'Tempo');
outtextxy(0,40,'Frequencia');
Fy := (GetMaxY div 2) / (Fmin - Fmax);
Px := 1;

```

```

{*****}
{Este trecho do programa realiza as leituras de frequencia e armazena em disco
rigido ate que uma tecla do teclado do computador seja pressionada}

```

```

repeat
  Fr:=Ler;
  val(Fr,Lf,Code);
  Lifr:=round(Lf);
  Px := (Px + 1) mod GetMaxX;
  Py := Round(Fy * (Lifr - Fmax));
  putPixel(Px,Py,15);
  writeln(Arq,GetTempo,' ',Lf);
until keypressed;
close(arq);
END.

```

APÊNDICE C

Constantes de Estabilidade de Complexos formados pela Etilenodiamina e Alguns Íons Metálicos

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome: Dosil Pereira de Jesus

Data de Nascimento: 23/07/74

Local de Nascimento: Salinas da Margarida - Bahia - Brasil

Educação

Primeiro Grau

Local: EEPSPG Prof. “Samuel Morse”

Período: 1981 a 1989

Segundo Grau

Local: EEPSPG Prof. “Orlando Mendes de Moraes”

Período: 1990 a 1992

Graduação

Local: Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo (FATEC-SP)

Curso: Tecnologia em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos

Período: 1994 a 1996

Pós-graduação

Local: Instituto de Química da USP

Curso: Mestrado em Química Analítica

Período: 1997 a 1999

Ocupação

Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

Participações em Reuniões Científicas

- D. P. de Jesus, G. A. de Medeiros, C. L. do Lago, “Interfaceamento de um Cromatógrafo a Gás com Dupla Detecção (Piezelétrica e Condutividade Térmica) a um Microcomputador”, IX Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), resumo 346.
- D. P. de Jesus, G. A. de Medeiros, C. L. do Lago “Desenvolvimento de um Detector Piezelétrico para Cromatografia Gasosa”, IX Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), apresentação oral, resumo 347.
- D. P. de Jesus, C. L. do Lago, “Aplicação de Cristais Piezelétricos de Quartzo com Eletrodos Separados como Sensores em Análise por Injeção em Fluxo”, XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), resumo QA 108.
- D. P. de Jesus, C. A. Neves, C. L. do Lago, “Aplicação de Cristais Piezelétricos de Quartzo com Eletrodos Separados e Superfície Silanizada com N-(β -Aminoetil)- γ -Aminopropiltrimetoxisilano como Sensores para Íons Metálicos em Análise por Injeção em Fluxo”, XXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), resumo QA 99.

Publicações

- D. P. de Jesus, G. A. de Medeiros, C. L. do Lago, “Desenvolvimento de um Detector Piezelétrico para Cromatógrafo a Gás Interfaceado a Microcomputador”, *Química Nova*, **22** (1999) 131.