UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**DETECÇÃO PIEZELÉTRICA NÃO-GRAVIMÉTRICA DE
BORO EMPREGANDO CRISTAL DE QUARTZO COM
ELETRODO SEPARADO E SUPERFÍCIE
QUIMICAMENTE MODIFICADA**

DOSIL PEREIRA DE JESUS

TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIMIR LUCIO DO LAGO

SÃO PAULO

27 de agosto de 2003

“Detecção piezelétrica não-gravimétrica de boro empregando cristal de quartzo com eletrodo separado e superfície quimicamente modificada”

DOSIL PEREIRA DE JESUS

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Analítica

Aprovado por:

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

Prof. Dr. ROBERTO MANUEL TORRESI
IQ – USP

Prof. Dr. FÁBIO RODRIGO PIOVEZANI ROCHA
IQ – USP

Prof. Dr. ELIAS AYRES GUIDETTE ZAGATTO
CENA – USP - Piracicaba

Prof. Dr. VALMIR FASCIO JULIANO
UFMG

SÃO PAULO
27 DE AGOSTO 2003.

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus pais, principalmente à minha “guerreira” mãe.

À minha esposa Adriana, com quem sempre posso contar nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao grande amigo Claudimir, pela orientação sempre atenciosa e com quem aprendi muito nestes quase oito anos de convivência.

Aos professores Lucio Agnes e Ivano Gutz pelo apoio fundamental no início da minha pós-graduação no IQ-USP.

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

Embora não o conheça, gostaria de agradecer ao assessor da minha bolsa de doutorado FAPESP, que sempre foi justo em suas avaliações.

À aluna de iniciação científica Renata, pela importante participação na fase final do trabalho.

Aos colegas Eduardo, José Alberto, Carlos e José Geraldo, pela revisão de texto e várias contribuições a este trabalho.

Ao professor Marco-Aurélio De Paoli (IQ-UNICAMP) e à empresa Daiso Corporation (Japão), pela doação da Poliepicloridrina.

Às professoras Malú (LSI-Escola Politécnica-USP), Denise Petri (IQ-USP) e Adalgiza Fornaro (IAG-USP), pelos trabalhos em cooperação.

Aos técnicos Ricardo e Fernando e às secretárias Marlene e Célia, pelos serviços prestados.

A todos os funcionários que mantêm o IQ-USP em funcionamento, principalmente às funcionárias da copa do bloco 6, pelos cafés.

A todos os colegas de futebol no CEPEUSP, pelos momentos de descontração.

Pelo companheirismo, agradeço aos demais colegas de laboratório, que ainda se encontram no mesmo ou já o deixaram (Adriana, Alexandre, Andrea, Beirute, Carla, Carol, Daniela, Flavio, Heron, Jairo, Lucia, Marcio, Osmar, Patrícia, Pilar, Robinson, Rogério, Renato, Rodrigo, Socorro, William, Valberes e Vitor).

ÍNDICE

Resumo	10
Abstract	12
Glossário	14
Capítulo 1 – Introdução e Objetivos	17
1.1 Piezeletricidade	18
1.1.1 Principais Materiais Piezelétricos e Aplicações	19
1.1.2 Cristais Piezelétricos de Quartzo	20
1.1.2.1 Circuito Equivalente do PQC	23
1.1.2.2 Osciladores a PQC	26
1.1.2.3 Aplicações dos PQC's em Sensores Químicos	27
1.1.2.4 Comportamento do PQC em Contato com uma Fase Líquida	29
1.1.2.5 O PQC com Eletrodos Separados	30
1.2 Aplicação de Espectroscopia de Impedância para Caracterização Elétrica de PQC's e Estudos de Propriedades Viscoelásticas de Filmes Finos	31
1.3 O Elemento Químico Boro	33
1.3.1 Métodos Analíticos para Determinação de Boro	35
1.3.2 Separação e Pré-concentração de Boro	36
1.4 Objetivos	38
Capítulo 2 - Construção e Caracterização da Cella de Detecção com Eletrodos Separados	39
2.1 Parte Experimental	40

2.1.1	Preparação do PQC	40
2.1.2	Cela de Detecção	41
2.1.3	Circuito Oscilador	43
2.1.4	Sistema de Termostatização da Cela	44
2.1.5	Experimentos de Caracterização da Cela de Detecção	45
2.1.5.1	Arranjo Experimental	45
2.1.5.2	Procedimento Experimental para Estudos da Influência da Condutividade, Densidade e Viscosidade da Solução na f_{osc} e na Impedância Elétrica Oferecida pela Cela	47
2.2	Resultados e Discussões	49
2.2.1	Circuito Equivalente da Cela de Detecção	49
2.2.2	Simulação da Influência da Variação dos Componentes do Circuito Equivalente na Impedância da Cela	51
2.2.2.1	Variação de R_1	52
2.2.2.2	Variação de C_1	54
2.2.2.3	Variação de R_q	56
2.2.2.4	Variação de C_q e L_q	59
2.2.3	Comportamento da Impedância da Cela de Detecção com a Variação das Propriedades Físico-Químicas das Soluções	62
2.2.3.1	Variação da Condutividade	62
2.2.3.2	Variação da Densidade e Viscosidade	65
2.2.4	Comportamento da Frequência de Oscilação com a Variação de Propriedades Físico-Químicas das Soluções	70

2.2.4.1 Variação da Condutividade	70
2.2.4.2 Variação da Densidade e Viscosidade	71
2.3 Conclusões Parciais	73
Capítulo 3 - Modificações Superficiais dos PQC's	74
3.1 Parte Experimental	75
3.1.1 Dispositivo para Medida de Impedância do PQC (DMI)	75
3.1.2 Dispositivos para Modificação Superficial de PQC's	76
3.1.2.1 Dispositivo de Deposição de Filme por "Spin-Coating"	77
3.1.2.2 Dispositivos para Modificação Química de Superfícies dos PQC's (DMQ)	78
3.1.3 Modificação Superficial dos PQC's para Detecção de Boro	80
3.1.3.1 Imobilização de Manitol via CNBr	80
3.1.3.2 Imobilização de N-metilglucamina (NG) via Processo Sol-Gel	81
3.1.3.3 Modificação de Polietilenoimina (PEI) com NG	82
3.1.3.4 Modificação de Poliepicloridrina (PEC) com NG	83
3.1.3.4.1 Deposição dos Filmes de PECNG sobre os PQC's	85
3.1.3.4.2 Determinação de Cloreto por Eletroforese Capilar	86
3.1.3.4.3 Análise do Filme PECNG por Espectroscopia no Infravermelho	86
3.2 Resultados e Discussões	87
3.2.1 Avaliação do "Spinner"	87

3.2.2 Avaliação dos PQC's Quimicamente Modificados	88
3.2.2.1 PQC Modificado com Manitol	88
3.2.2.2 PQC Modificado com NG via Processo Sol-Gel	89
3.2.2.3 PQC Recoberto com Filme de PEI Modificado com NG (PEING)	91
3.2.2.4 PQC Recoberto com Filme de PEC Modificado com NG (PECNG)	92
3.3 Conclusões Parciais	95
Capítulo 4 - Avaliação do PQC Recoberto com Filme de PECNG como Sensor para Boro	96
4.1 Parte Experimental	97
4.1.1 Arranjo Experimental Utilizado na Avaliação do Sensor	97
4.1.2 Preparo das Soluções	98
4.1.3. Experimentos de Avaliação do Sensor	98
4.1.4 Estudos para Eliminação da Interferência do Germânio	99
4.2. Resultados e Discussões	99
4.2.1 Durabilidade e Renovação do Filme PECNG	99
4.2.2 Avaliação do Sensor para Detecção de Boro	100
4.2.2.1 Mecanismo de Resposta do Sensor	100
4.2.2.2 Influência do pH da Solução Transportadora na Resposta do Sensor	102
4.2.2.3 Influência da Vazão da Solução Transportadora na Resposta do Sensor	103
4.2.2.4 Linearidade e Sensibilidade do Sensor	104

4.2.2.5 Comparação de Sensibilidade entre o Sensor Não-Gravimétrico para Boro e um Hipotético Sensor Gravimétrico	106
4.2.2.6. Efeito de Concomitantes	107
4.2.3 Avaliação do Sensor para Detecção de Germânio	119
4.3 Conclusões Parciais	114
Capítulo 5 - Construção e Avaliação do Equipamento Automatizado de Análise em Fluxo	116
5.1 Descrição do EAAF	117
5.1.1 Gabinete	118
5.1.2 Sistema de Análises em Fluxo	119
5.1.3 Duto de Termostatização	120
5.1.4 Circuito Eletrônico de Acionamento das Válvulas Solenóides	123
5.1.5 Cella de Detecção e Circuito Oscilador	124
5.1.6 Fontes de Alimentação	124
5.1.7 Interface	125
5.1.8 Programa de Aquisição de Dados e Controle do EAAF	125
5.2 Avaliação do EAAF	127
Capítulo 6 - Aplicações do EAAF na Determinação de Boro em Amostras Diversas	129
6.1 Parte Experimental	129
6.1.1 Procedimento Experimental para Análise de Boro em Água Mineral e Amostra Certificada de Água de Rio	129
6.1.2 Procedimento Experimental para Análise de Boro em Produtos Derivados de Uva	131

6.2 Resultados e Discussões	133
6.2.1 Boro em Água Mineral	133
6.2.2 Boro em Produtos Derivados de Uva	134
6.3 Conclusões Parciais	136
Capítulo 7 – Conclusões Gerais e Perspectivas	138
Referências Bibliográficas	142
Apêndice A	150
Apêndice B	152
Apêndice C	155
Curriculum Vitae	168

RESUMO

Cristais piezelétricos de quartzo (PQC's) com configuração de eletrodo separado e superfície quimicamente modificada foram utilizados para obtenção de um sensor para boro. Uma cela de detecção foi construída, de maneira que um eletrodo de aço inoxidável era mantido a uma pequena distância (0,3 mm) da superfície do PQC, da qual foi removido o eletrodo de ouro original. Foi verificado, por espectroscopia de impedância, medidas de frequência de oscilação e simulações de espectros de impedância do circuito equivalente da cela, que as propriedades físico-químicas (condutividade, permissividade, densidade e viscosidade) das soluções influenciam de modo diferenciado as frequências características da cela (ressonância e oscilação). Com o intuito de tornar a superfície sem eletrodo do PQC seletiva a boro, foram experimentadas várias estratégias de modificação química, as quais tinham por objetivo imobilizar polióis (manitol e N-metilglucamina) através de reações de silanização ou deposição de polímeros modificados. Os melhores resultados foram obtidos com o recobrimento do PQC com um filme fino (0,1 a 0,5 μm) de um polímero resultante da modificação da poliepicloridrina com N-metilglucamina (NG). O sensor para boro foi avaliado em um sistema de análises por injeção em fluxo (FIA), em que a solução transportadora era uma solução de etilenodiaminotetraacetato disódico (EDTA) 50 mmol/L (pH 8,5). Observou-se que o mecanismo de resposta desse sensor era predominantemente não-gravimétrico, devido a um aumento de rigidez do filme de recobrimento, causado pela complexação do boro pelos grupos NG ancorados ao polímero. Além disso, o sensor apresenta uma característica bastante interessante que é a retenção do boro, o que possibilita uma diminuição do limite de detecção (LD) em FIA, por meio do aumento do volume de amostra injetado. Para remover o boro do filme sensor, era injetada uma solução de manitol 1 mol/L. Para volumes injetados de 160 e 1000 μL de solução de borato foram alcançados LD's de 2 e 0,3 $\mu\text{mol/L}$, respectivamente. É possível detectar até 3 ng do analito presentes no volume de amostra injetado. O efeito de vários prováveis íons interferentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , HPO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , VO_3^- , Sb(OH)_6^- , AsO_4^- ,

AsO_3^- , SeO_3^- , SeO_4^- e Ge(OH)_6^{2-}) foram avaliados, porém apenas o íon germanato apresentou significativa interferência, tanto que o sensor também foi considerado adequado para a determinação dessa espécie. A adição de sulfeto à amostra eliminou completamente a interferência do germânio. A não interferência dos íons metálicos é devida à complexação dos mesmos por EDTA presente na solução transportadora. Foi constatado que a presença de polióis, em alta concentração, na amostra afeta a resposta do sensor, uma vez que esses compostos competem com o filme sensor pelo analito. Os resultados obtidos com o sensor encorajaram a construção de um equipamento automatizado de FIA, o qual foi empregado com sucesso na determinação de boro em amostras de águas minerais, sucos de uva, vinagre, vinho e amostra certificada de água de rio.

ABSTRACT

Piezoelectric quartz crystals (PQC's) with electrode-separated configuration and chemically modified surface were used to develop a boron sensor. A detection cell was built in such a way that a stainless-steel electrode was held at a short distance (0.3 mm) from the PQC surface, whose original gold electrode was removed. By using impedance spectroscopy, oscillation frequency measurements, and simulations of impedance spectra of the cell equivalent circuit, it was observed that the physico-chemical properties (conductivity, permittivity, density and viscosity) of the solution affect in different ways the characteristic frequencies of the cell (resonance and oscillation). In order to make the electrodeless PQC surface selective to boron, several chemical modification strategies were tested with the aim of anchoring polyols (manitol and N-metilglucamine) via silanization reactions or deposition of modified polymers. Best results were obtained with PQC coated with a thin film (0.1 to 0.5 μm) of a polymer, which was the product of the polyepichlorohydrin modification with N-methylglucamine (NG). The sensor was evaluated in a flow injection analysis system (FIA), which used a carrier solution containing disodic ethylenediaminetetraacetate (EDTA) 50 mmol/L (pH 8.5). It was observed that the mechanism of detection of this sensor is predominantly nongravimetric, owing to an increase in the stiffness of the covering film, because of the complex formation involving boron and the NG groups, which were incorporated in the polymer. Moreover, the sensor shows an interesting characteristic that is the boron retention, which allows decreasing the limit of detection (LOD) of the FIA method by increasing the injected sample volume. Boron is eluted from the sensor film with 1 mol/L manitol solution. For 160 and 1000 μL volumes of borate solution, the LOD's were 2 and 0.3 $\mu\text{mol/L}$, respectively. It is possible to detect down to 3 ng of boron in the injected sample volume. The effect of several ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , HPO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , VO_3^- , $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, AsO_4^- , AsO_3^- , SeO_3^- , SeO_4^- e $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$) was evaluated. Only the germanate ion showed a significant interference, thus, the sensor can also be suitable for this species. However, this interference can be eliminated by

the addition of sulfide to the sample. The non-interference of the metal ions is due to the complex formation with EDTA present in the carrier solution. Polyols at high concentration in the samples affect the sensor response, because these compounds compete with the sensor film for the analyte. An automated FIA equipment was built and successfully applied for determination of boron in samples such as mineral water, grape juice, vinegar, wine, and a standard reference material (river water).

GLOSSÁRIO

A – Área do eletrodo depositado sobre a superfície do PQC

A/D – Conversor Analógico/Digital

AEPTS – N-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxissilano

AT e BT – Orientações de corte de lâminas de PQC's

BVD – Butterworth-Van Dyke (Sigla utilizada para se referir ao circuito equivalente de um PQC)

C1 – Capacitância entre o PQC e o eletrodo de aço inoxidável da cela de detecção

Co – Capacitância estática de um PQC

CPTS – Cloropropiltrimetoxissilano

Cq – Capacitância dinâmica de um PQC

D/A – Conversor Digital/Analógico

d.i. – diâmetro interno

DMI – Dispositivo para Medida de Impedância de PQC's

DMQ – Dispositivo para Modificação Química de PQC's

EAAF – Equipamento Automatizado de Análise em Fluxo

EDTA – Etilenodiaminotetraacetato dissódico

ES-MS – ElectroSpray-Mass Spectrometry (Espectrometria de Massas com ionização por Electrospray)

ESPQC – Electrode-Separated Piezoelectric Quartz Crystal (Cristal Piezelétrico de Quartzo com Eletrodos Separados)

ΔF – Variação de frequência de oscilação do PQC

Δm – Variação de massa sobre a superfície do PQC

f – Frequência da tensão aplicada ao PQC

fA – Frequência anti-ressonante de um PQC

FIA – Flow injection Analysis (Análise por Injeção em Fluxo)

f_o – Frequência de oscilação nominal de um PQC

f_{osc} – Frequência de oscilação do circuito oscilador empregando PQC

f_{rp} – Frequência de ressonância paralela de um PQC

f_{rs} – Frequência de ressonância série de um PQC

FTIR – Fourier Transform Infrared (Infravermelho por Transformada de Fourier)

HMDA – Hexametilenodiamino

HPIB – Hewlett-Packard Interface Bus (Protocolo de comunicação das placas de interface fabricadas pela Hewlett-Packard)

ICP-MS – Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente)

ICP-OES – Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado)

IRA-743 – Nome comercial de resina de troca iônica seletiva a boro

L_q – Indutância dinâmica de um PQC

μ_Q – Módulo elástico do quartzo

NaOAc – Abreviação de acetato de sódio

NG – N-metilglucamina

NIST – National Institute of Standards

η_L, η – Viscosidade do líquido

PEC – Poliepicloridrina

PECNG – Poliepicloridrina modificada com N-metilglucamina

PEI – Polietilenoimina

PEING – Polietilenoimina modificada com N-metilglucamina

PQC – Piezoelectric Quartz Crystal (Cristal Piezelétrico de Quartzo)

PVC – Polyvinylchloride (Policloreto de vinila)

PTFE – Politetrafluoretileno (Teflon®)

Q – Fator de qualidade do PQC

R1 – Resistência entre o PQC e o eletrodo de aço inoxidável da cela de detecção

Rq – Resistência dinâmica de um PQC

ρ_L, ρ – Densidade do líquido

ρ_Q – Densidade do quartzo

TMSPT – Trimetoxisilpropanotiol

TSM – Thickness-Shear Mode (Modo de Cisalhamento de Espessura)

TTL – Transistor-Transistor Logic

XC₀ – Reatância do capacitor C₀

XC1 – Reatância do capacitor C1

XCq – Reatância do capacitor Cq

XLq – Reatância do indutor Lq

X_{PQC} – Reatância do PQC

Zeq – Impedância oferecida pelo circuito equivalente da cela de detecção

Zmax – Módulo máximo de impedância

Zmin – Módulo mínimo de impedância

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Este capítulo contém informações relevantes que fornecem subsídios para o leitor menos afeito ao assunto entender o trabalho realizado e sua importância no campo dos sensores piezelétricos.

1.1 Piezeletricidade

Em 1880, os irmãos Pierre e Jacques Curie⁽¹⁾ descobriram que determinados materiais cristalinos (quartzo, sal de Rochelle, turmalina, etc.), quando submetidos a uma tensão mecânica, apresenta uma diferença de potencial em suas superfícies. Esse fenômeno foi denominado de piezeletricidade, que é a junção das palavras piezo (que significa pressão em grego) e eletricidade. Um ano mais tarde os irmãos descobriram o efeito inverso, já predito por Lippmann⁽²⁾, constatando que os efeitos direto e inverso tinham o mesmo coeficiente de proporcionalidade.

A piezeletricidade pode ser explicada pelo fato de determinados materiais cristalinos possuírem, em sua estrutura, células unitárias sem centro de simetria. Dessa forma, quando uma força (compressão ou tensão) é aplicada em suas superfícies, cargas devidas à presença de íons e ligações químicas polares são separadas, produzindo um momento de dipolo induzido e, conseqüentemente, uma polarização é gerada. Devido à regularidade existente na estrutura cristalina, esses efeitos se acumulam e um potencial surge na superfície do material. A figura 1.1 demonstra o efeito de polarização da célula unitária do quartzo (SiO_2 cristalino), quando submetida a forças de compressão e tensão. Conectando-se um amperímetro a um material piezelétrico, sob tensão mecânica, é possível medir uma corrente, cuja magnitude e sentido dependem, respectivamente, da intensidade e orientação da força aplicada. Por outro lado, a aplicação de uma tensão elétrica provoca um deslocamento de cargas, por forças eletrostáticas, causando uma deformação nas células unitárias do cristal e, conseqüentemente, em todo o material.

Figura 1.1. Célula unitária do quartzo (SiO_2 cristalino) sob força de compressão e tensão. (a) cristal em repouso, não há polarização; (b) cristal sob força de compressão, ocorre separação de cargas e surgimento de uma polarização; (c) cristal sob força de tensão, ocorre separação de carga e polarização, porém em sentido oposto ao da força de compressão⁽³⁾.

Se o potencial aplicado for alternado, o material piezelétrico vibra com a mesma frequência da tensão de excitação. Entretanto, a amplitude dessa vibração é máxima se a frequência da tensão elétrica coincidir com uma das frequências de ressonância do cristal.

1.1.1 Principais Materiais Piezelétricos e Aplicações

Há diversos materiais que apresentam propriedades piezelétricas, entretanto, os mais conhecidos, pelo contexto histórico e pelas aplicações, são: quartzo, tartarato de sódio e potássio (sal de Rochelle), turmalina, titanato zirconato de chumbo (PZT), zirconato de bário, polifluoreto de vinilideno e materiais compósitos envolvendo polímeros e cerâmicas piezelétricas.

Os materiais piezelétricos passaram a ser alvo de aplicações a partir da primeira guerra mundial, devido às pesquisas de novos dispositivos para uso militar. Assim, radares, alto-falantes, microfones, fonógrafos, osciladores e filtros eletrônicos foram desenvolvidos empregando-se cristais de quartzo e de sal de Rochelle. O quartzo destacou-se com o passar dos anos, devido à sua grande abundância na crosta

terrestre, alta resistência mecânica, baixo coeficiente de temperatura (depende do tipo de corte) e alto fator de qualidade (Q).

Atualmente, os materiais piezelétricos continuam sendo amplamente utilizados em circuitos eletrônicos (base de tempo e filtros seletivos) e dispositivos eletroacústicos (microfones e alto-falantes). Entretanto, esses materiais vêm ganhando destaque como atuadores eletromecânicos (microbombas, microposicionadores, nebulizadores, etc.) e como transdutores de sensores físicos e químicos.

1.1.2 Cristais Piezelétricos de Quartzo

Os cristais piezelétricos de quartzo (PQC's) representam a forma cristalina (classe trigonal trapezoidal) do dióxido de silício (SiO_2)⁽⁴⁾. Esse cristal é insolúvel na presença da maioria dos ácidos, mas é decomposto em ácido fluorídrico e em soluções extremamente alcalinas. O ponto de fusão e a densidade desse cristal são $1750\text{ }^\circ\text{C}$ e $2,65\text{ g cm}^{-3}$, respectivamente. À pressão atmosférica e temperatura inferior a $573\text{ }^\circ\text{C}$, o PQC é denominado de quartzo α e acima desta temperatura, é chamado de quartzo β . A figura 1.2 mostra a foto de um PQC com seu aspecto normalmente encontrado na natureza.

Figura 1.2. Foto de um PQC com seu aspecto normalmente encontrado na natureza⁽⁵⁾.

Para fins de aplicações, lâminas finas de PQC's são obtidas com diferentes orientações cristalográficas, através de cortes orientados segundo três eixos cristalográficos. A figura 1.3 mostra os eixos cristalográficos e os tipos de cortes mais importantes para aplicações nos campos de controle e filtragem seletiva de frequência.

Figura 1.3. Principais cortes de um PQC (adaptação da referência 4).

Os PQC's podem apresentar vários modos de vibração, entretanto, a predominância de um deles depende fortemente do tipo de corte do cristal⁽⁴⁾. A figura 1.4⁽⁶⁾ mostra alguns desses modos de vibração.

O modo de vibração de cisalhamento de espessura (TSM) é um dos mais utilizados em diversas aplicações, devido às altas frequências de vibração proporcionadas. No TSM, a frequência de ressonância do PQC está relacionada com a espessura da lâmina de quartzo que, por sua vez, corresponde à metade do comprimento de onda do movimento oscilatório do cristal.

Figura 1.4. Principais modos de vibração de um PQC (Adaptação da referência 6).

Os cristais com cortes AT e BT (vide figura 1.3) vibram predominantemente no TSM e possuem baixos coeficientes de temperatura, o que lhes proporciona uma alta estabilidade de oscilação. Essa característica, associada a um alto Q e uma elevada resistência química e mecânica, foi fundamental para a aplicação desses PQC's em circuitos osciladores e filtros seletivos de frequência⁽⁴⁾.

Na prática, dois eletrodos metálicos (ouro, prata, cromo, etc.) são depositados sobre a superfície de uma lâmina de PQC para a realização de contatos elétricos. Porém, a massa desses eletrodos acaba por influenciar na frequência de oscilação do cristal. Esse comportamento foi estudado em 1959 por Sauerbrey⁽⁷⁾, o qual realizou a deposição de filmes metálicos finos, de massa conhecida, sobre a superfície de PQC's e observou que a frequência de oscilação desses cristais decrescia. Sauerbrey relacionou a massa desses filmes e a variação de frequência através da seguinte expressão:

$$\Delta f = -2,3 \cdot 10^6 \cdot f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (1.1)$$

em que Δf é a variação de frequência de oscilação (Hz), f_0 é a frequência de oscilação (MHz) sem deposição de massa, Δm é a variação de massa (g) provocada pelo depósito sobre as superfícies do cristal, A é a área (cm²) do depósito e a constante $2,3 \cdot 10^6$ é inerente ao cristal de quartzo.

De acordo com a equação de Sauerbrey, 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 depositada na superfície de um PQC, através da conseqüente variação de frequência. No entanto, a dedução dessa equação⁽⁸⁾ considera que o depósito seja um filme fino, uniformemente distribuído e composto de um material rígido, tais como os filmes metálicos. Assim, para depósitos que não obedeçam a essas características, a equação de Sauerbrey apresenta desvios significativos.

1.1.2.1 Circuito Equivalente do PQC

O comportamento oscilatório de um PQC pode ser analisado de um ponto de vista mecânico ou elétrico. A figura 1.5⁽⁶⁾ mostra um esquema de um sistema mecânico oscilatório e o seu correspondente circuito elétrico equivalente, os quais descrevem o movimento vibratório de um PQC.

Figura 1.5. Sistema mecânico oscilatório e correspondente circuito elétrico equivalente que descrevem o processo de vibração de um PQC (Adaptação da referência 6).

A mola, a massa e o amortecedor do sistema mecânico correspondem, respectivamente, à capacitância (C_q), indutância (L_q) e resistência (R_q) dinâmicas do circuito equivalente. A força necessária para compensar o amortecimento das oscilações mecânicas, por parte do amortecedor, é análoga à tensão elétrica aplicada no circuito equivalente, a qual visa compensar a dissipação de energia, causada pelo resistor R_q . O deslocamento da massa corresponde ao carregamento do capacitor C_q e a velocidade desse deslocamento equivale à corrente no circuito.

O circuito equivalente de um PQC, com eletrodos metálicos depositados, apresenta um capacitor (C_0) associado em paralelo com o ramo dinâmico. Esse capacitor é responsável pela chamada capacitância estática, que surge devido à presença dos eletrodos na superfície do cristal, os quais atuam como placas paralelas e o cristal de quartzo como o dielétrico de C_0 .

A figura 1.6 mostra o circuito equivalente de um PQC com eletrodos, também conhecido como circuito Butterworth-Van Dyke (BVD), cujo comportamento elétrico será descrito, envolvendo a grandeza chamada de impedância elétrica, a qual é tratada com maiores detalhes no apêndice A.

Figura 1.6. Circuito equivalente de um PQC.

A figura 1.7 mostra uma curva da reatância do circuito equivalente de um PQC em função da frequência de um potencial aplicado.

Figura 1.7. Reatância de um PQC versus frequência do potencial aplicado (Adaptação da referência 6).

Para baixas frequências, o cristal se comporta como se fosse formado apenas pelo capacitor C_0 , uma vez que o ramo dinâmico do circuito apresenta uma alta impedância, em decorrência do baixo valor de C_q (da ordem de fF). Devido ao comportamento capacitivo do circuito, a reatância do PQC é negativa e pode ser estimada pela expressão:

$$X_{PQC} = -i / 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_0, \quad (1.2)$$

em que f é a frequência da tensão aplicada ao cristal e i é a unidade imaginária. À medida em que f aumenta, a reatância torna-se menos negativa (menos capacitiva), devido à diminuição da impedância do ramo dinâmico do circuito, que passa a ser o caminho preferencial da corrente. Essa diminuição de impedância ocorre devido ao fato de a reatância indutiva de L_q ($XL_q = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot L_q \cdot i$) aumentar com a frequência, ao passo que a reatância capacitiva de C_q ($XC_q = -i / 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_q$) diminui. Além disso, essas reatâncias possuem sinais opostos e se subtraem numa associação em série. Em um certo valor de f , as reatâncias XC_q e XL_q , assumem o mesmo valor em módulo e se cancelam, tornando nula a reatância resultante. Esse valor de f é

chamado de frequência de ressonância série (*frs*) do PQC e pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$f_{rs} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_q \cdot C_q}} \quad (1.3)$$

Na *frs*, o PQC se comporta como se fosse formado apenas pelo resistor R_q em paralelo com o capacitor C_0 . Porém, nessa condição, a impedância oferecida por C_0 é muito elevada, quando comparada a R_q , de modo que o cristal tem um comportamento predominantemente resistivo. Se f continuar aumentando, a reatância atinge valores positivos (comportamento indutivo), devido à reatância de L_q ultrapassar em módulo a de C_q . Em uma determinada frequência, denominada anti-ressonante ou de ressonância paralela (*frp*), as reatâncias de L_q e C_0 se igualam e a reatância do circuito passa a ser máxima, devido à associação em paralelo desses dois componentes.

1.1.2.2 Osciladores a PQC

Um PQC, devidamente conectado a um circuito oscilador, faz com que esse circuito oscile com frequência aproximadamente igual à de ressonância do cristal⁽⁹⁾. A figura 1.8 mostra um circuito com os elementos básicos de um oscilador, cuja frequência de oscilação é determinada por um PQC.

Figura 1.8. Circuito simplificado de um oscilador a PQC (Adaptação da referência 6).

Genericamente, um oscilador a PQC é constituído de um amplificador e um elo de realimentação envolvendo o cristal. As condições necessárias para que o circuito oscile estavelmente são que o amplificador tenha um ganho superior à unidade e que a defasagem entre os sinais de realimentação e de entrada seja um múltiplo inteiro do período desses sinais.

Quando o oscilador é ligado (alimentado) surge apenas um ruído na entrada do amplificador. Esse ruído é amplificado e uma parcela do mesmo, a qual possui frequência capaz de satisfazer a condição de oscilação, é selecionada pelo PQC e retorna para a entrada do amplificador. Como esse sinal tem a mesma fase do sinal de entrada, ambos se somam e são amplificados, tornando o sinal de saída cada vez maior, até atingir um valor máximo, de modo que o circuito oscila estavelmente.

1.1.2.3 Aplicações dos PQC's em Sensores Químicos

Desde que Sauerbrey demonstrou o comportamento linear da variação de frequência de oscilação dos PQC's com a massa depositada sobre a superfície dos mesmos, esses cristais (principalmente os de cortes AT e BT) vêm sendo amplamente utilizados para fins analíticos⁽¹⁰⁻¹⁴⁾. Os primeiros trabalhos surgiram no início da década de 60, quando Slutsky e Wade⁽¹⁵⁾ estudaram a adsorção de gases sobre a superfície de PQC's. Em 1964, King⁽¹⁶⁾ recobriu cristais de quartzo com materiais

poliméricos, utilizados como fase estacionária em colunas cromatográficas, e avaliou a potencialidade desses arranjos como sensores para cromatografia gasosa, obtendo resultados bastante satisfatórios para a época.

Atualmente, pode-se encontrar diversos artigos envolvendo a caracterização⁽¹⁷⁻²⁶⁾ e aplicação dos PQC's como transdutores em sensores para poluentes atmosféricos⁽²⁷⁻³¹⁾, cromatografia gasosa e líquida⁽³²⁻⁴²⁾, íons metálicos⁽⁴³⁻⁵³⁾, e vários outros compostos. Diversos biosensores também foram desenvolvidos através da deposição ou imobilização química de materiais bioativos (enzimas, anticorpos, DNA, etc.) sobre a superfície de PQC's⁽⁵⁴⁻⁶³⁾. Porém, a imersão completa dos PQC's em fase líquida, para fins analíticos, foi alcançada somente no início da década de 80 por Nomura e colaboradores⁽⁶⁴⁾. Desde então, esses cristais também passaram a ser largamente utilizados como ferramentas para estudos eletroquímicos⁽⁶⁵⁾.

Acreditava-se que esses sensores respondiam exclusivamente à massa do analito e, assim, acabaram sendo chamados de sensores gravimétricos¹ ou microbalanças de quartzo. Todavia, sabe-se que a equação de Sauebreij não é adequada para depósitos de materiais com propriedades viscoelásticas, como os polímeros elásticos, por exemplo.

Diversos trabalhos⁽⁶⁶⁻⁶⁸⁾ demonstraram que para a deposição de filmes viscoelásticos, a correspondente variação de frequência de oscilação de um PQC pode ser atribuída a dois efeitos: 1) gravimétrico, devido à massa do material depositado e 2) não-gravimétrico, em decorrência das propriedades viscoelásticas do filme.

¹ O termo "gravimétrico" e seu antônimo, "não-gravimétrico", geram alguma polêmica quando utilizados no contexto dos sensores piezelétricos, uma vez que a ação da força da gravidade não afeta o fenômeno observado nestes sensores. Na verdade, o uso do termo gravimétrico vem sendo empregado para se referir aos sensores com resposta à massa e, portanto, trata-se de uma analogia com a balança. Embora, de fato, o termo gravimétrico refira-se ao envolvimento da força da gravidade, este tem sido empregado na literatura para expressar a resposta à massa depositada sobre a superfície de sensores piezelétricos. Por outro lado, os sensores piezelétricos não-gravimétricos seriam aqueles cuja resposta depende predominantemente de outros fenômenos (viscosidade, densidade e elasticidade) ao invés da massa. Estes termos têm sido empregados em artigos recentes de periódicos de circulação internacional.^(71 - 74)

Uma tendência recente no campo dos sensores piezelétricos tem sido o estudo do efeito não-gravimétrico para aumentar a sensibilidade, através da modulação das propriedades viscoelásticas de um filme por analitos de interesse⁽⁶⁹⁻⁷⁴⁾.

1.1.2.4 Comportamento do PQC em Contato com uma Fase Líquida

Desde os primeiros estudos com PQC's em contato com fase líquida, observou-se que a frequência de oscilação era influenciada por várias propriedades do meio, tais 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, a condutividade e a permissividade estão relacionadas com as propriedades elétricas do conjunto eletrodos, dielétricos e condutores, resultantes não só do PQC, mas do compartimento (cela), que acondiciona o cristal, 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⁽⁷⁵⁾. Essa equação foi obtida de modo empírico, não sendo proposto nenhum modelo que a explicasse.

Somente em 1985, Kanazawa e Gordon⁽¹⁷⁾ propuseram um modelo, o qual resultou na seguinte equação para variação de frequência de ressonância, devido à influência do meio líquido sobre uma das superfícies do cristal:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_L \eta_L}{\pi \rho_Q \mu_Q}}, \quad (1.4)$$

em que ρ_L e ρ_Q são, respectivamente, as densidades do líquido e do quartzo, η_L é a viscosidade do líquido e μ_Q é o módulo elástico do quartzo.

É importante notar que a variação de frequência é função da média geométrica da viscosidade e densidade do líquido.

Diversos estudos afirmam a dependência, sob certas condições, da frequência de oscilação ou de ressonância com a permissividade e a condutividade^(26,76-82). Esta influência pode ser entendida se for imaginado 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 e de ressonância. 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 disso, como foi demonstrado recentemente⁽⁸³⁾, 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.

1.1.2.5 O PQC com Eletrodos Separados

Desde o início da década de 90, uma maneira não convencional de trabalho com os PQC's vem se destacando. Tal modo consiste em remover um ou ambos os eletrodos da superfície do PQC e manter um outro eletrodo a uma pequena distância de um ou dos dois lados do cristal, permitindo que um líquido preencha esta região^(76,84). Embora, essa configuração já fosse conhecida há muito tempo^(15,85), Nomura e colaboradores⁽⁸⁴⁾ foram os primeiros a utilizá-la com fins analíticos em fase líquida.

Os cristais piezelétricos de quartzo com eletrodos separados (ESPQC's) 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 ESPQC⁽⁷⁶⁻⁸⁰⁾. 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 das propriedades físico-químicas (mencionadas anteriormente) do meio que o envolve^(76,86-87). Entretanto, essas

propriedades devem ser controladas na utilização desta configuração como detector gravimétrico⁽⁸⁸⁻⁹⁸⁾. Contudo, as maiores vantagens da configuração ESPQC são a liberação integral da superfície do PQC para a realização de modificações químicas (envolvendo reagentes de silanização) e a possibilidade de reutilização do cristal, através da renovação da superfície sensora. Essa última conveniência é muito difícil de ser obtida no PQC normal, devido à perda do eletrodo metálico durante o processo de reciclagem.

1.2 Aplicação de Espectroscopia de Impedância para Caracterização Elétrica de PQC's e Estudos de Propriedades Viscoelásticas de Filmes Finos

Desde o fim da década de 80, vem se estudando^(19-20,99-109) acentuadamente o comportamento da impedância elétrica (vide apêndice A) dos PQC's em meio líquido, à medida em que se variam as propriedades do meio ou deposita-se massa sobre a superfície do cristal. Tais estudos sempre visaram complementar as pobres informações obtidas com medidas de frequência de oscilação do PQC conectado a um circuito oscilador. Com a utilização da configuração ESPQC, medidas de impedância elétrica se tornaram muito importantes^(76-78,80-82,96-98), uma vez que nesta disposição, tem-se elementos adicionais que influenciam a impedância oferecida pela montagem, além do circuito equivalente do PQC.

As medidas de impedância são geralmente realizadas com um equipamento chamado de analisador de impedância. Esse instrumento aplica ao circuito de prova uma tensão alternada, cuja amplitude é fixa, mas a frequência pode ser variada dentro de uma faixa pré-estabelecida. A corrente e a respectiva defasagem, em relação à tensão aplicada, são medidas e a impedância (módulo e ângulo de fase) é determinada para cada valor de frequência da faixa escolhida, dando origem a um espectro de impedância. A figura 1.9 mostra espectros do módulo e do ângulo de fase da impedância para um PQC de frequência nominal de 5 MHz.

Figura 1.9. Espectros do módulo (a) e do ângulo de fase (b) da impedância de um PQC com frequência nominal de 5 MHz.

No espectro do módulo da impedância, os pontos indicados como Z_{min} e Z_{max} correspondem, respectivamente, aos valores mínimo e máximo do módulo de impedância para a faixa de frequência adotada. Próximo a esses pontos localizam-se as frequências de ressonância frs e frp do PQC. Nessas frequências, o ângulo de fase da impedância é nulo, como pode ser visto no espectro de ângulo de fase da figura 1.9b.

A deposição de um filme rígido (filme metálico, por exemplo) sobre a superfície do PQC provoca um deslocamento do espectro do módulo da impedância para frequências menores, entretanto não há variações significativas nos valores de Z_{min} e Z_{max} , como pode ser observado na figura 1.10a. Nessa situação, as variações das frequências de ressonância do PQC são decorrentes exclusivamente do efeito gravimétrico, e dessa forma, a equação de Sauerbrey é aplicável, desde que a espessura do filme não seja elevada. Por outro, a deposição de um filme viscoelástico (elastômero, por exemplo) provocaria, além do efeito gravimétrico, um efeito não-gravimétrico, em função da capacidade desse filme de amortecer a onda estacionária presente no processo oscilatório do PQC. O efeito não-gravimétrico se manifesta no espectro do módulo de impedância através de um achatamento da curva, em função

de uma variação significativa nos valores de Z_{min} e Z_{max} , como pode ser observado na figura 1.10b.

Figura 1.10. Espectros de módulo da Impedância de um PQC antes e após deposição de (a) um filme rígido e (b) um filme com propriedades viscoelásticas.

Dessa forma, a espectroscopia de impedância, além de possibilitar a caracterização elétrica dos PQC's, constitui uma ferramenta bastante útil para estudos de propriedades viscoelásticas de filmes que venham a ser depositados sobre esses cristais^(67,69, 110-111).

1.3 O Elemento Químico Boro

O boro na natureza é comumente encontrado em rochas (10 a 20 mg/kg), no solo (10 a 100 mg/kg), água do mar (1 a 10 mg/L), água de rios (< 1 mg/L), tecidos de animais (~0,3 mg/kg), em plantas (10 a 100 mg/kg)⁽¹¹²⁾, etc.

Industrialmente, o boro é empregado como um importante componente do aço e do vidro (borossilicato), como dopante na indústria de semicondutores e participa da formulação de detergentes, fertilizantes, produtos dermatológicos, entre outros.

O boro é um micronutriente essencial para plantas⁽¹¹²⁻¹¹⁵⁾ e sua deficiência pode resultar em redução de crescimento e até a morte do vegetal, de acordo com o grau de

escassez. Por outro lado, o excesso de boro é nocivo tanto para plantas como animais. Os sintomas da intoxicação de vegetais por boro vão de necroses de alguns organismos até a morte de toda a planta, dependendo da severidade da intoxicação.

Não há, ainda, um consenso sobre a necessidade de ingestão de boro por parte dos seres humanos, embora existam estudos⁽¹¹⁶⁾ que indicam sua participação no metabolismo de minerais. A toxicidade dessa espécie para os humanos é considerada baixa, sendo observados casos de intoxicação apenas quando grandes quantidades de boro foram ingeridas⁽¹¹⁶⁻¹¹⁷⁾.

Em meio aquoso e em concentrações inferiores a 20 mmol/L o boro se encontra, predominantemente, na forma de ácido bórico (B(OH)_3) e borato (B(OH)_4^-), os quais estão em equilíbrio, como mostra a seguinte equação:

Em concentrações superiores a 20 mmol/L o boro forma espécies poliméricas.

É bem conhecido que o boro forma complexos estáveis com polióis que possuem grupos hidroxila, simultaneamente, vicinais e cis. Exemplos desses compostos são a N-metilglucamina, manitol, frutose, sorbitol e outros. A figura 1.11 mostra a reação de complexação do boro, a partir do borato, com as hidroxilas de um poliál.

Figura 1.11. Reação de complexação do boro, a partir do íon borato, pelas hidroxilas de um poliál.

Vale ressaltar que o boro pode também ser complexado a partir do ácido bórico e que, para a reação apresentada na figura 1.11, o ligante encontra-se em excesso, uma vez que o boro pode formar quelatos com ligantes (polióis) polidentados.

A determinação precisa de pequenas quantidades de boro é indispensável na indústria de semicondutores. Na agricultura, a quantificação de boro presente no solo, na água de irrigação e nas plantas é importante para os estudos desse elemento como micronutriente. Portanto, esses exemplos demonstram a necessidade de métodos analíticos precisos, sensíveis e seletivos para o boro.

1.3.1 Métodos Analíticos para Determinação de Boro

A seguir, são resumidamente apresentados alguns métodos para determinação de boro⁽¹¹³⁻¹¹⁵⁾:

Espectrofotométricos. Baseiam-se no uso de reagentes específicos (azometina-H, curcumina, carmina, quinalizarina e outros) que na presença de boro desenvolvem coloração. Esses métodos apresentam razoável sensibilidade, porém são afetados por diversos interferentes, tais como Al, Cu, Fe, Zn e Mo.

Fluorimétricos. Baseiam-se na formação de compostos fluorescentes através da reação do boro com ligantes, tais como vermelho de Alizarina S, ácido cromotrópico e dibenzoilmetano-isobutil-metil-cetona (em fase orgânica). Embora esses métodos sejam mais sensíveis que os espectrofotométricos, eles são afetados por um grande número de interferentes, pelo pH e temperatura.

Eletroanalíticos. Por potenciometria, geralmente é realizada uma separação do boro a partir da matriz, através do tratamento da amostra com HF formando o íon tetrafluoborato (BF_4^-), o qual é detectado potenciometricamente com um eletrodo íon-seletivo. Esse método é fortemente afetado pela matriz e, por isso, é raramente utilizado. Há também métodos polarográficos, porém são igualmente pouco adotados.

Espectrometria de absorção atômica. Oferece baixa sensibilidade, além de apresentar problemas de efeito de memória e de matriz, o que faz com que esse método seja raramente empregado.

Espectrometria de emissão ou de massas em plasma acoplado indutivamente (ICP-OES e ICP-MS). São os mais utilizados, devido ao baixo limite de detecção, larga faixa linear de resposta e boa precisão. Entretanto, são métodos muito mais caros do que os apresentados anteriormente.

Existem ainda outros métodos que envolvem espectrometria de massas com ionização por electrospray (ES-MS)⁽¹¹⁸⁾, cromatografia de íons e análise por ativação de nêutrons.

1.3.2 Separação e Pré-concentração de Boro

Muitas vezes, a presença na amostra de grandes quantidades de sais, substâncias orgânicas ou outras espécies, pode causar interferências na determinação de boro e, dessa forma, faz-se necessária uma extração do mesmo. Outras vezes, a quantidade de boro presente na matriz é inferior ao limite de detecção do método analítico empregado, o que torna indispensável uma pré-concentração. Assim, foram desenvolvidas várias técnicas para extração e pré-concentração de boro^(113,119-120), a partir de matrizes complexas, baseadas em extração por solventes, troca iônica, cromatografia, fase gasosa e pirohidrólise.

A resina Amberlite IRA-743 (nome comercial) vem sendo usada desde o final da década de 60 para pré-concentração e separação de boro de amostras reais. Essa resina é formada por uma matriz de poliestireno, na qual grupos funcionais N-metilglucamina são ligados. Esses grupos podem ser incorporados, por exemplo, através da reação da N-metilglucamina com uma resina de poliestireno clorometilada⁽¹²³⁾ como mostra a figura 1.12.

Figura 1.12. Reação de modificação de poliestireno clorometilado com N-metilglucamina para a produção de resina de troca iônica seletiva a boro.

Vários trabalhos⁽¹²⁴⁻¹²⁷⁾ mostram que o boro é retido nesta resina através da formação de um quelato com as hidroxilas do grupo N-metilglucamina.

1.4 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são enumerados a seguir:

1. Estudar os PQC's na configuração ESPQC e em meio líquido, no que se refere ao comportamento da frequência de oscilação e impedância elétrica, frente à deposição de massa e variações de propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade, condutividade e permissividade) do meio em contato com o cristal.
2. Desenvolver modificações químicas da superfície do ESPQC, através da ancoragem de grupos funcionais de interesse por meio de reações de silanização ou recobrimento com filmes poliméricos, visando obter sensores sensíveis e seletivos a boro em meio líquido.
3. Caracterização dos sensores obtidos, no sentido de avaliar o mecanismo de resposta, sensibilidade, seletividade, robustez, etc.
4. Aplicação dos sensores em sistemas de análise por injeção em fluxo para a quantificação de boro em diferentes amostras.

CAPÍTULO 2

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CELA DE DETECÇÃO COM ELETRODOS SEPARADOS

Neste capítulo são descritos com detalhes a cela de detecção, o PQC e o circuito oscilador empregados no trabalho. São apresentados e discutidos estudos de caracterização, os quais objetivaram um melhor entendimento do comportamento do PQC (na configuração de eletrodo separado) frente a variações de propriedades físico-químicas do meio líquido em contato com o cristal. Tais estudos envolveram medidas de frequência de oscilação e impedância, além de simulações computacionais.

2.1 Parte Experimental

2.1.1 Preparação do PQC

Os PQC's utilizados possuíam frequência de ressonância (série) nominal de 5,000 MHz e foram adquiridos da empresa International Crystal Manufacturing Co. (Oklahoma - USA). A lâmina de quartzo desses dispositivos apresentava corte AT com diâmetro e espessura de 13,7 e 0,3 mm, respectivamente. Em cada face desses cristais havia um eletrodo de ouro com espessura de 0,1 μm e diâmetro de 6,8 mm. Um desses eletrodos era removido por solubilização, gotejando-se água régia (solução 3:1 v/v de ácido clorídrico e nítrico concentrados) sobre o mesmo. Para evitar a remoção acidental de ambos os eletrodos, protegia-se um deles com um filme de parafina. Posteriormente, o PQC era lavado com água destilada e, então, removia-se a parafina com clorofórmio. Após secagem ao ar livre, o cristal estava pronto para ser utilizado.

A figura 2.1 mostra uma foto do PQC ao lado de uma moeda de 10 centavos de real, para dar noção de tamanho do cristal.

Figura 2.1. Foto de uma lâmina de PQC 5 MHz ao lado de uma moeda de 10 centavos de real, para comparação de tamanho.

2.1.2 Cella de Detecção

A figura 2.2 mostra o esquema da cela de detecção, a qual foi construída para acomodar o PQC na configuração ESPQC.

Figura 2.2. Cella de detecção com configuração ESPQC. (A) Visão explodida: a - tubo de PTFE; b - adaptador de silicone; c - eletrodo superior em aço inoxidável; d - peça cilíndrica em acrílico; e - parafuso de fixação e contato elétrico do eletrodo de aço inoxidável; f - dreno; g – “o-rings” de borracha; h - PQC com apenas um eletrodo; i - fita adesiva de cobre; j - base em acrílico; k - parafusos para montagem da cela (um terceiro parafuso foi omitido para simplificação da figura); l - espaçador. (B) Cella montada.

Como mostra a figura, a cela é composta por duas peças, confeccionadas em acrílico (poli(metacrilato de metila)). Tais peças são unidas por três parafusos, quando a cela é montada. Uma delas tem formato retangular (12 cm x 6 cm) e atua como uma base para apoiar um “o-ring” de borracha, com diâmetro interno e espessura de 10 e 0,5 mm, respectivamente. Sobre esse “o-ring” encontra-se o PQC e em cima do mesmo é colocado um segundo “o-ring”, cuja principal função é impedir o vazamento de solução. A outra peça de acrílico tem formato cilíndrico (3,1 cm de

diâmetro e 2,6 cm de comprimento) e possui um orifício no seu centro, onde se encontra um eletrodo de aço inoxidável, cuja extremidade (diâmetro de 7 mm) é voltada para o PQC. Esse eletrodo é fixado através de um parafuso lateral, o qual também é utilizado para estabelecer contato elétrico. O eletrodo apresenta um furo central (3 mm de diâmetro), por onde passa um tubo de politetrafluoretileno (PTFE), com diâmetros externo e interno de 1 e 0,8 mm, respectivamente. Esse tubo conduz os líquidos (soluções) para dentro da cela que, por sua vez, deixam o recipiente por um furo lateral.

A figura 2.3 mostra, separadamente, o eletrodo de aço inoxidável e a peça cilíndrica de acrílico que acomoda esse eletrodo.

Figura 2.3. Foto do eletrodo de aço inoxidável ao lado da peça cilíndrica que o acomoda.

Situado entre as duas peças de acrílico, há um espaçador, confeccionado com placa de circuito impresso de fibra de vidro, com diâmetro externo de 39,5 mm e com um furo central, cujo diâmetro é de 19 mm. Esse espaçador tem o papel de garantir a reprodutibilidade da distância entre o eletrodo de aço e o PQC (aproximadamente 0,3 mm) a cada montagem da cela. O contato elétrico entre o único eletrodo do PQC é realizado através de uma fita adesiva de cobre (3M - USA), que passa por baixo do espaçador e por cima do “o-ring” inferior. Fixado à base da cela encontra-se o circuito oscilador, o qual foi colocado estrategicamente nesta posição para permitir

conexões curtas com a cela. A figura 2.4 mostra fotos da cela montada e desmontada, assim como o circuito oscilador.

Figura 2.4. Fotos da cela de detecção (a) desmontada e (b) montada com o circuito oscilador anexado.

2.1.3 Circuito Oscilador

O esquema elétrico do circuito oscilador é mostrado na figura 2.5.

Figura 2.5. Esquema elétrico do circuito oscilador.

Esse oscilador foi montado no próprio laboratório e já foi anteriormente utilizado^(53,128). O circuito é basicamente formado por 3 portas lógicas inversoras, do tipo TTL, pertencentes ao circuito integrado 74VHC04N (National Semiconductor -

USA). O oscilador é alimentado com 5 V e fornece um sinal de saída com forma de onda quadrada e amplitude de 4,9 V pico a pico. No esquema mostrado na figura 2.5, a cela de detecção é considerada parte integrante do circuito oscilador.

Esse circuito oscila estavelmente até 10 MHz e, dessa forma, é adequado à faixa de frequência de interesse para este trabalho, além de se adaptar muito bem à configuração ESPQC.

2.1.4 Sistema de Termostatização da Cella

Como mencionado no capítulo 1, as frequências características (f_{rs} e f_{rp}) do PQC, em contato com um líquido, são influenciadas por variações das propriedades do meio, tais como condutividade, densidade, viscosidade, etc. Uma vez que a configuração ESPQC é mais susceptível às variações dessas propriedades, as quais são fortemente afetadas pela temperatura, foi necessário desenvolver um sistema de termostatização da cela e das soluções utilizadas nos estudos de caracterização. Dessa forma, o conjunto oscilador e cela eram acondicionados em uma caixa isolada termicamente. As paredes externas dessa caixa foram montadas com papelão e as internas com chapas finas de cobre. O espaço entre essas paredes foi preenchido com espuma de poliuretano para fins de isolamento térmico. A blindagem contra interferências eletromagnéticas foi realizada através do aterramento elétrico das paredes internas de cobre. A termostatização do interior desse compartimento era obtida com um fluxo de água percorrendo uma serpentina que envolvia as paredes internas da caixa. Essa água era termostatizada externamente por um banho termostático modelo 2095 (Forma Scientific - USA). A figura 2.6 mostra a cela, o circuito oscilador e o compartimento de termostatização.

Nos experimentos descritos a seguir, as soluções também eram termostatizadas antes de percorrerem a cela, por meio da imersão dos seus respectivos recipientes no reservatório de água do banho termostático.

Figura 2.6. Foto da cela de detecção, circuito oscilador e compartimento de termostatização.

2.1.5 Experimentos de Caracterização da Cella de Detecção

Antes de iniciar os estudos das modificações químicas da superfície do PQC, para sua posterior aplicação analítica como sensor, foi realizado um trabalho de caracterização do sistema composto por cela, PQC e oscilador. Tal avaliação era relevante devido ao fato de a frequência de oscilação do PQC, especialmente na configuração ESPQC, ser afetada não apenas pela variação de massa, mas também pelas propriedades físico-químicas das soluções, com as quais o cristal entra em contato. Elucidar como essas propriedades afetam o comportamento do sensor possibilitaria uma otimização do mesmo para as aplicações analíticas.

2.1.5.1 Arranjo Experimental

Para os estudos envolvendo medidas de frequência de oscilação do circuito oscilador (f_{osc}), utilizou-se o arranjo experimental ilustrado na figura 2.7.

Figura 2.7. Arranjo experimental utilizado nos estudos da influência das propriedades físico-químicas da solução na *fosc*: a – solução; b – bomba peristáltica; c – tubulação que conduz água termostatizada para o compartimento de termostatização da cela de detecção; d – banho termostático; e – cela de detecção; f – circuito oscilador; g – freqüencímetro; h – compartimento de termostatização; i – descarte.

O fluxo de solução era proporcionado por uma bomba peristáltica modelo MS Regro (Ismatec - Suíça). A *fosc* era medida com um multímetro modelo 3458A (Hewlett Packard - USA).

Nos experimentos em que foram obtidos espectros de impedância elétrica da cela, o circuito oscilador e o freqüencímetro eram substituídos por um analisador de impedância HP 4194A (Hewlett Packard - USA). Essa configuração é ilustrada na figura 2.8.

Figura 2.8. Arranjo experimental utilizado nos estudos da influência de propriedades físico-químicas da solução na impedância elétrica da cela de detecção: a – solução; b - bomba peristáltica; c – tubulação que conduz água termostaticada para o compartimento de termostatização da cela de detecção; d – banho termostático; e – cela de detecção; f – compartimento de termostatização; g – analisador de impedância; h - descartar; i – microcomputador.

Nesse arranjo, o analisador de impedância estava interfaceado a um microcomputador 486/66VL Vectra (Hewlett Packard - USA). A aquisição de dados era realizada através de um programa implementado em linguagem gráfica HPVEE (Hewlett Packard - USA).

2.1.5.2 Procedimento Experimental para Estudos da Influência da Condutividade, Densidade e Viscosidade da Solução na *fosc* e na Impedância Elétrica Oferecida pela Cella

Para os estudos envolvendo variações de condutividade, soluções aquosas de KNO_3 (1×10^{-5} mol/L a 0,1 mol/L) e água desionizada foram utilizadas. As condutividades dessas soluções foram medidas com um condutivímetro modelo TDSTestr 20 (Cole-Parmer - USA) à temperatura de 25 °C.

Nos experimentos em que a densidade e viscosidade das soluções eram variadas, foram utilizadas soluções aquosas de glicose na faixa de concentração de 0 a 14 % (m/v) em intervalos de 2 %. Foram preparadas duas séries dessas soluções, sendo uma contendo apenas glicose em água desionizada e outra contendo também KNO_3 (0,1 mol/L). A adição de um eletrólito às soluções de glicose tinha a finalidade de minimizar uma possível diferença de permissividade entre as soluções, uma vez que essa grandeza é relevante apenas em baixas condutividades. Para medir a viscosidade das soluções foi utilizado um viscosímetro de Ostwald. A densidade foi determinada pela razão entre a massa (medida com uma balança analítica) e o volume da solução contido em um balão volumétrico de 50 ml. Todas essas medidas foram efetuadas a 25 °C com o auxílio do banho termostático, citado na seção anterior.

Utilizando o arranjo experimental ilustrado na figura 2.7, cada solução de KNO_3 e glicose era termostatizada a 25 °C e bombeada para a cela até que a mesma fosse preenchida. Então, o bombeamento era interrompido, esperava-se a f_{osc} estabilizar e o seu valor era registrado.

Do mesmo modo, entretanto, utilizando o arranjo experimental esquematizado na figura 2.8, foram obtidos espectros de impedância, para as diferentes soluções já mencionadas.

2.2 Resultados e Discussões

2.2.1 Circuito Equivalente da Cella de Detecção

Considerando as principais contribuições à impedância elétrica oferecida pela cela de detecção, um circuito elétrico equivalente simplificado foi proposto, o qual é mostrado na figura 2.9.

Figura 2.9. Circuito equivalente simplificado da cela de detecção.

Dentro do retângulo tracejado encontram-se os componentes do circuito equivalente do PQC. Como mencionado no capítulo 1, L_q , C_q e R_q representam, respectivamente, a indutância, capacitância e resistência dinâmicas do PQC, enquanto C_0 é a capacitância estática. Em decorrência do espaço existente entre o PQC e o eletrodo de aço da cela surge uma resistência (R_1) e uma capacitância (C_1) associadas em paralelo, cujas magnitudes dependem, respectivamente, da condutividade e da permissividade da solução que preenche aquele volume. As superfícies do eletrodo de aço e do PQC atuam como se fossem placas paralelas do capacitor C_1 e a solução constitui o dielétrico.

O circuito mostrado na figura 2.9 está simplificado, uma vez que são negligenciadas as indutâncias e capacitâncias parasitárias, além da capacitância da dupla camada elétrica, formada na superfície do PQC e do eletrodo de aço, quando se utilizam soluções eletrolíticas⁽⁹⁵⁾. Porém, essa capacitância é da ordem de dezenas de microfarad, que para a frequência empregada (~ 5 MHz) representa uma contribuição

muito pequena à impedância total do circuito. Assim, tal simplificação não traz significativo prejuízo à autenticidade do circuito equivalente da cela.

Através dos recursos de análise de circuitos elétricos do analisador de impedância empregado, foram estimados os valores de R_q ($9,85 \Omega$), L_q ($39,44 \text{ mH}$), C_q ($25,78 \text{ fF}$) e C_0 ($8,80 \text{ pF}$) para um PQC com os dois eletrodos e fora da cela. Entretanto, o mesmo não pôde ser feito com o PQC com um eletrodo, acomodado na cela de detecção, devido ao número limitado de circuitos que podem ser avaliados pelo equipamento. Tentou-se determinar os valores para os componentes, a partir de espectros de impedância do circuito equivalente da cela, através da aplicação de alguns métodos de ajuste numérico, tais como gradiente conjugado, Levenberg-Marquardt e Quasi-Newton. Entretanto, devido à complexidade do circuito, os métodos de ajuste não convergiram satisfatoriamente, embora tenham funcionado muito bem para espectros de PQC's com eletrodos depositados e fora da cela.

A alternativa para se determinar os valores de R_1 e C_1 foi substituir o PQC pela junção de três chapas de cobre (espessura de $100 \mu\text{m}$ cada), cujos diâmetro e espessura finais eram aproximadamente iguais aos do cristal. Assim, os principais componentes do circuito equivalente da cela passaram a ser R_1 e C_1 , associados em paralelo e, assim, puderam ser estimados com o analisador de impedâncias. Para a cela preenchida com água desionizada e adotando a faixa de varredura de frequência de 100 Hz a 40 MHz , foram obtidos os valores de 90 pF e $68 \text{ k}\Omega$ para C_1 e R_1 , respectivamente. Foi também encontrada uma indutância parasitária de 17 nH em série com o trecho R_1C_1 , entretanto ela é desprezível se comparada à indutância de L_q ($39,44 \text{ mH}$).

A constante de cela ($0,069 \text{ cm}^{-1}$) foi calculada pelo produto da condutividade da água desionizada ($1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$) e a respectiva resistência de R_1 ($69 \text{ k}\Omega$). Esse resultado é concordante com o valor calculado a partir das dimensões do volume existente entre o eletrodo de aço e o PQC.

2.2.2 Simulação da Influência da Variação dos Componentes do Circuito Equivalente na Impedância da Cella

As reatâncias do indutor e dos capacitores do circuito equivalente da cella são dadas pelas seguintes expressões:

$$XC_1 = -i / 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_1 \quad (2.1)$$

$$XC_0 = -i / 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_0 \quad (2.2)$$

$$XC_q = -i / 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_q \quad (2.3)$$

$$XL_q = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot L_q \cdot i \quad (2.4)$$

em que XC_1 , XC_0 , XC_q e XL_q são as reatâncias de C_1 , C_0 , C_q e L_q respectivamente, f é a frequência e i é a unidade imaginária. Com o auxílio da planilha de cálculo Mathcad versão 8.0 (Mathsoft), essas reatâncias e as resistências R_1 e R_q foram combinadas e obteve-se a equação 2.5 para a impedância oferecida pelo circuito equivalente da cella (Z_{eq}) em função da frequência da tensão aplicada ao circuito.

$$Z_{eq} = -\frac{i}{(2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_1)} \cdot \frac{R_1}{\left[-\frac{1}{2} \cdot \frac{i}{(\pi \cdot f \cdot C_1)} + R_1 \right]} - \frac{i}{(2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_0)} \cdot \frac{\left[R_q - \frac{i}{(2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_q)} + 2 \cdot i \cdot \pi \cdot f \cdot L_q \right]}{\left[-\frac{i}{(2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_0)} + R_q - \frac{i}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_q} + 2 \cdot i \cdot \pi \cdot f \cdot L_q \right]} \quad (2.5)$$

Utilizando a planilha de cálculo mencionada anteriormente e a equação 2.5, implementou-se um programa (vide apêndice B) para calcular a impedância da cella para uma faixa de frequência pré-estabelecida. Dessa forma, com os valores estimados dos componentes do circuito equivalente da cella foi possível simular espectros de impedância e avaliar a influência da variação de cada componente do circuito sobre esses espectros. A seguir, esses resultados serão apresentados e discutidos.

2.2.2.1 Variação de R_1

A figura 2.10 mostra espectros simulados do módulo e do ângulo de fase da impedância do circuito equivalente da cela para diferentes valores de R_1 .

Variar R_1 corresponde a mudar a condutividade da solução que percorre a cela. Observando os espectros da figura 2.10a, nota-se que não há mudanças nas vizinhanças do ponto de módulo máximo de impedância (Z_{max}), à medida em que se varia R_1 . Isso era de se esperar, uma vez que nessa região do espectro a maior contribuição para a impedância da cela é devida ao PQC (aproximadamente $1\text{ M}\Omega$). Assim, para a faixa adotada de valores de R_1 ($5\ \Omega$ a $70\text{ k}\Omega$), a contribuição dessa resistência à impedância da cela é pequena, na região de Z_{max} .

Por outro lado, pode-se notar nitidamente que a região do espectro, próxima ao ponto de módulo mínimo de impedância (Z_{min}) é influenciada pela variação de R_1 . Próximo a Z_{min} , a impedância oferecida pelo PQC é muito menor do que na região de Z_{max} e, dessa forma, o trecho R_1C_1 passa a ter uma maior contribuição na impedância da cela. Nota-se nos espectros que Z_{min} tende a aumentar quando R_1 varia sua resistência de 5 a $600\ \Omega$. Isso ocorre porque para valores baixos de R_1 , o trecho R_1C_1 comporta-se como se fosse formado apenas por esse resistor, uma vez que a impedância (reatância) de C_1 é muito maior. Assim, R_1 é quem determina a impedância daquele trecho, que por sua vez influencia o valor de Z_{min} . A contribuição de C_1 na impedância do trecho R_1C_1 passa a crescer à medida em que R_1 aumenta (acima de $600\ \Omega$). Assim, a contribuição resistiva desse trecho decresce e, conseqüentemente, Z_{min} diminui. Devido ao aumento da componente capacitiva do trecho R_1C_1 , a região próxima a Z_{min} desloca-se para frequências maiores. Entretanto, para valores elevados de R_1 esse trecho comporta-se como se fosse formado apenas por C_1 e, conseqüentemente, R_1 não influencia significativamente Z_{min} , como pode ser observado nos espectros.

Figura 2.10. Espectros simulados do módulo (a) e do ângulo de fase (b) da impedância do circuito equivalente da cela de detecção para diferentes valores de R_1 .

Nos espectros de ângulo de fase da impedância da cela, mostrados na figura 2.10b, os pontos mais importantes são aqueles em que o ângulo de fase é zero, aos quais estão associadas as frequências de ressonâncias série (f_{rs}) e paralela (f_{rp}). Como pode ser observado, f_{rp} praticamente não se altera à medida em que se varia R_1 , pelo mesmo motivo que Z_{max} se mantém constante nos espectros do módulo de impedância. Por outro lado, a f_{rs} cresce, porém muito pouco, quando se varia pequenos valores de R_1 (5 a 100 Ω), devido aos pequenos acréscimos de reatância no trecho R_1C_1 do circuito equivalente. Porém, para valores superiores a 600 Ω ocorrem aumentos mais acentuados em f_{rs} , devido à maior variação da reatância do trecho mencionado. Para valores elevados de R_1 (acima de 3 k Ω) a f_{rs} volta a variar pouco, uma vez que nessa situação a reatância do trecho R_1C_1 é praticamente constante.

2.2.2.2 Variação de C_1

Os espectros de impedância simulados foram obtidos variando-se C_1 e fixando-se o valor de R_1 em 70 k Ω , que é um valor próximo ao obtido para água desionizada preenchendo a cela. A variação de C_1 corresponde a mudanças de permissividade da solução. Os espectros simulados são mostrados na figura 2.11.

Com relação à região próxima a f_{rp} (ou Z_{max}) o comportamento é idêntico àquele descrito quando se varia R_1 , ou seja, nenhuma mudança é observada, devido à baixa contribuição do trecho R_1C_1 na impedância da cela. Entretanto, nota-se um deslocamento da região próxima a f_{rs} (ou Z_{min}) para frequências menores e uma redução de Z_{min} à medida em que C_1 aumenta, principalmente para valores inferiores a 80 pF. Essa redução de f_{rs} ocorre devido à diminuição da reatância de C_1 (Eq. 2.1) com o aumento da sua capacitância. Conseqüentemente a reatância capacitiva da cela também diminui e a reatância indutiva de L_q (Eq. 2.4), necessária para cancelar a reatância capacitiva, é alcançada com frequências menores. A diminuição do valor de Z_{min} é decorrente da diminuição da impedância do trecho R_1C_1 , devido ao aumento de C_1 , uma vez que o valor de R_1 é alto, C_1 passa a ser o caminho preferencial para a corrente naquele trecho. Para valores elevados de C_1 (acima de 80 pF)

a **b**

Figura 2.11. Espectros simulados do módulo (a) e do ângulo de fase (b) da impedância do circuito equivalente da cela para diferentes valores de C_1 .

e para a faixa de frequência avaliada (4,990 a 5,007 MHz) a contribuição para impedância da cela, por parte do trecho R_1C_1 , passa a ser muito pequena, de modo que nessa situação, variações em C_1 não influenciam significativamente o espectro.

Nos espectros de ângulo de fase, nota-se um distanciamento entre f_{rs} e f_{rp} à medida em que C_1 aumenta. Isso é devido à não variação de f_{rp} e a diminuição de f_{rs} . A figura 2.12 mostra a variação de valores simulados de f_{rs} em função da capacitância de C_1 . Os valores de f_{rs} foram obtidos dos espectros simulados de ângulo de fase mostrados na figura 2.11b. O valor de f_{rs} para C_1 igual a 20 pF foi adotado como referência.

Figura 2.12. Simulação da variação de f_{rs} em função da capacitância de C_1 .

2.2.2.3 Variação de R_q

Nestas simulações variou-se um dos componentes pertencentes ao circuito equivalente do PQC, o resistor R_q . A figura 2.13 mostra os espectros simulados do módulo e do ângulo de fase da impedância do circuito equivalente da cela para

diferentes valores de R_q . O valor $12,36 \, \Omega$ corresponde ao estimado para esse resistor, quando o PQC com dois eletrodos foi analisado separadamente, fora da cela.

Observando os espectros de módulo da impedância, observa-se uma diminuição em Z_{max} , ao passo que, Z_{min} cresce, quando se aumenta R_q . Em decorrência desse comportamento, os espectros sofrem um “achatamento” no sentido do eixo do módulo da impedância. Isso ocorre devido ao fato de R_q influenciar significativamente a impedância total do circuito equivalente, principalmente próximo das frequências f_{rs} e f_{rp} , quando o circuito apresenta um comportamento predominantemente resistivo. Na prática, a variação de R_q corresponde a um dos efeitos, da mudança de densidade e/ou viscosidade da solução, em contato com o PQC.

Os espectros de ângulo de fase também sofrem um achatamento à medida em que aumenta-se R_q , ou seja, o ponto de máximo dessas curvas tende a diminuir, devido ao aumento da componente resistiva da impedância da cela nessa região do espectro.

Através desses espectros também pode-se notar que f_{rs} aumenta e f_{rp} diminui com o aumento de R_q , principalmente para valores acima de $400 \, \Omega$, devido à influência desse resistor na determinação da frequência em que o ângulo de fase da impedância da cela se anula.

a

b

Figura 2.13. Espectros simulados do módulo (a) e do ângulo de fase (b) da impedância do circuito equivalente da cela para diferentes valores de R_q .

2.2.2.4 Variação de C_q e L_q

A figura 2.14 mostra os espectros simulados do módulo e do ângulo de fase da impedância do circuito equivalente da cela para diferentes valores de C_q , enquanto a figura 2.15 mostra espectros semelhantes, porém variando-se L_q .

Como era de se esperar, os efeitos das variações de C_q e L_q nos espectros são semelhantes. A f_{rs} e f_{rp} diminuem com a mesma intensidade quando se aumenta C_q ou L_q , assim como os valores de Z_{min} e Z_{max} sofrem deslocamentos idênticos para frequências menores, porém sem variações em suas magnitudes. Esse comportamento é decorrente do fato da ressonância (série ou paralela) do circuito estar relacionada com a igualdade das reatâncias capacitiva e indutiva da cela. Baseando-se no circuito equivalente proposto para a cela, a f_{rs} é o valor de frequência em que a reatância capacitiva, resultante da combinação de C_q e C_1 , se iguala em módulo com a reatância indutiva de L_q . Como essas reatâncias possuem sinais contrários, as mesmas se anulam e a cela se comporta como se fosse formada apenas pelos resistores R_1 e R_q , uma vez que a reatância de C_0 , por ser muito elevada na f_{rs} , não influencia significativamente a impedância da cela. Assim, quando se aumenta C_q , diminui-se sua reatância, e conseqüentemente a reatância da combinação C_1 e C_q também decresce. Dessa forma, há uma redução do valor de f_{rs} para que ocorra a ressonância série. Quando se aumenta L_q , há um incremento na sua reatância e, portanto, a f_{rs} também diminui. O mesmo ocorre com f_{rp} , entretanto a reatância capacitiva a se igualar com a reatância do indutor corresponde à da combinação dos capacitores C_1 , C_q e C_0 .

a

b

Figura 2.14. Espectros simulados do módulo (a) e do ângulo de fase(b) da impedância do circuito equivalente da cela para diferentes valores de C_q .

a

b

Figura 2.15. Espectros simulados do módulo (a) e do ângulo de fase (b) da impedância do circuito equivalente da cela para diferentes valores de L_q .

Existe uma particularidade quando se varia C_q ou L_q em relação aos outros componentes do circuito equivalente, que é o fato das frequências f_{rs} e f_{rp} serem muito sensíveis a essas variações, como pode ser visto nos espectros. Isso explica a grande sensibilidade dessas frequências à massa depositada na superfície do PQC, uma vez que essa deposição acarreta um aumento em L_q ⁽¹⁹⁾.

2.2.3 Comportamento da Impedância da Cella de Detecção com a Variação das Propriedades Físico-Químicas das Soluções

Propriedades das soluções, tais como condutividade, densidade e viscosidade foram variadas e espectros de impedância foram obtidos. Não foi possível avaliar o efeito da variação da permissividade da solução, devido à dificuldade de obtenção de soluções que não interagissem com o material da cela (acrílico).

Os resultados, os quais serão apresentados a seguir, foram comparados com aqueles simulados para o circuito equivalente da cela.

2.2.3.1 Variação da Condutividade

A figura 2.16 mostra espectros do módulo e do ângulo de fase da impedância da cela de detecção, quando atravessada por soluções de KNO_3 com diferentes condutividades. Nesses espectros, a ordem de grandeza dos módulos de impedância é diferente daquela apresentada nos espectros simulados (vide seção 2.2.2.1), além disso, as curvas de ângulo de fase apresentam formatos diferentes. Essas diferenças são devidas ao fato de que nas simulações não foram considerados os efeitos da densidade e viscosidade do líquido que, como será abordado futuramente, afetam a impedância da cela. Feita essa observação, os espectros obtidos experimentalmente são concordantes com os simulados, principalmente na região próxima a f_{rs} e Z_{min} . Por outro lado, nota-se que há uma certa variação na região próxima a f_{rp} e Z_{max} , fato não observado nos espectros simulados. Esse comportamento é provavelmente devido às variações das capacitâncias parasitárias da cela, as quais foram desconsideradas, por motivo de simplificação do circuito equivalente da cela.

Figura 2.16. Espectros do módulo (a) e do ângulo de fase (b) da impedância da cela de detecção quando atravessada por soluções de KNO_3 com diferentes condutividades.

A figura 2.17 mostra uma curva da variação de f_{rs} em função da condutividade das soluções de KNO_3 . Essas frequências foram obtidas a partir dos espectros de ângulo de fase, os quais foram obtidos com resolução de frequência de 2 Hz para garantir maior precisão nas medidas da f_{rs} .

Figura 2.17. Variação de f_{rs} em função da condutividade de soluções de KNO_3 . Frequências obtidas a partir dos espectros de ângulo de fase da figura 2.16b.

A variação de frequência apresentada nesse gráfico é relativa ao valor de f_{rs} quando a cela estava preenchida com água desionizada.

Como pode ser observado, para soluções de baixa condutividade, ou seja, menor que $3 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$, o decréscimo na f_{rs} é pequeno. Como já comentado nas simulações, nessa situação o trecho R1C1 tem comportamento prioritariamente capacitivo, devido ao fato de R1 ter valor elevado e, portanto pequenas variações em R1 afetam muito pouco a reatância do trecho. Por outro lado, para soluções com condutividades compreendidas no intervalo de $3 \cdot 10^{-5}$ a $3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ a variação de f_{rs} é maior. Isso ocorre porque os valores assumidos por R1 influenciam

significativamente a reatância do trecho R1C1. Para condutividades acima de $3 \cdot 10^{-3}$ S/cm, a f_{rs} volta a variar pouco com a condutividade, em decorrência do trecho R1C1 ter comportamento predominantemente resistivo e, assim, a reatância dessa parte do circuito volta a ser pouco influenciada por R1.

2.2.3.2 Variação da Densidade e Viscosidade

O líquido em contato com a superfície de um PQC dissipa a energia do processo oscilatório do cristal. A intensidade dessa dissipação está diretamente relacionada com a viscosidade e densidade do líquido. Mudanças nessas propriedades afetam os componentes R_q e L_q , do circuito equivalente do PQC e dessa forma provocam variações nos espectros de impedância do cristal. A figura 2.18 mostra os espectros do módulo e do ângulo de fase da impedância da cela de detecção para soluções de glicose de diferentes concentrações.

Como se pode observar, em ambos os espectros ocorrem um “achatamento” no sentido do módulo da impedância, ou seja, Z_{min} aumenta e Z_{max} diminui à medida que se aumenta a concentração de glicose (aumento de densidade e viscosidade). Esse comportamento é explicado pelo fato de um aumento na densidade e viscosidade do líquido provocar um acréscimo em R_q . Além do “achatamento” dos espectros, observa-se também que f_{rs} e f_{rp} deslocam-se para valores menores, devido não apenas ao aumento de R_q mas também de L_q .

a

b

Figura 2.18. Espectros do módulo (a) e do ângulo de fase (b) da impedância da cela para soluções com diferentes concentrações de glicose.

A figura 2.19 mostra a variação da f_{rs} (obtida dos espectros da figura 2.18b) em função da raiz quadrada do produto da densidade (ρ) pela viscosidade (η) de soluções com diferentes concentrações de glicose sem presença de eletrólito e com adição de eletrólito (KNO_3 0,1 mol/L). Nessa figura encontra-se também uma curva teórica obtida a partir da equação de Kanazawa e Gordon⁽¹⁷⁾ (equação 1.4).

Figura 2.19. Variação da f_{rs} em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade de soluções aquosas de glicose e KNO_3 0,1 mol/L e soluções aquosas contendo apenas glicose.

Como se pode observar, as variações de f_{rs} foram inferiores às previstas pela equação de Kanazawa e Gordon, entretanto, apresentam uma tendência de comportamento linear. Os parâmetros da reta ajustada ($\Delta F = -348 (\rho\eta)^{1/2} + 330$), aos pontos experimentais, apresentaram valores praticamente 2 vezes menores que os obtidas pela equação de Kanazawa e Gordon ($\Delta F = -715 (\rho\eta)^{1/2} + 672$). Essa disparidade está principalmente relacionada à mudança de permissividade das

soluções de glicose, à medida em que as concentrações das mesmas variam. Isso foi comprovado através da medida do valor de $C1$ (vide seção 2.2.1) para cada uma das soluções de glicose presentes na cela. Foi constatado que a capacitância de $C1$ diminui linearmente com a concentração de glicose da solução, como mostra a figura 2.20, ao passo que, a condutividade ($R1$) permanece constante.

Figura 2.20. Variação da capacitância de $C1$ em função da porcentagem de glicose dissolvida em água desionizada.

As soluções de glicose contendo eletrólito eliminaram a influência da permissividade em f_{rs} , uma vez que em um meio altamente condutor $C1$ praticamente não afeta a impedância do trecho $R1C1$ do circuito equivalente da cela. Nessa condição, os pontos teóricos se aproximaram da curva teórica, entretanto a inclinação da curva ajustada ($\Delta F = -570 (\rho\eta)^{1/2} + 538$) ainda difere da curva teórica por um fator de 1,25. Essa diferença pode ser atribuída a erros sistemáticos na determinação da densidade e viscosidade das soluções, variações de temperatura do sistema e principalmente à configuração ESPQC da cela.

A figura 2.21 apresenta curvas da variação de f_{rp} em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade das soluções de glicose.

Figura 2.21. Variação da frp em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade de soluções aquosas de glicose e KNO₃ 0,1 mol/L e soluções aquosas contendo apenas glicose.

A exemplo do que ocorre com a frs , a frp é menos sensível às variações de concentração das soluções de glicose sem eletrólito do que para as soluções com glicose e KNO₃. Outra observação a ser feita é que a frp é mais sensível que a frs frente às variações de densidade e viscosidade das soluções de glicose empregadas. A explicação para essa diferença de sensibilidade é que, como foi observado nas simulações, o aumento de densidade e viscosidade das soluções provoca aumento nos valores de R_q e L_q do circuito equivalente da cela. O aumento de R_q acarreta acréscimo em frs e redução de frp , enquanto o aumento de L_q causa diminuições semelhantes para as duas frequências. Assim, o aumento dessas grandezas favorece um decréscimo de frp , ao passo que, para frs os efeitos se contrapõem. Dessa forma, frp será mais afetada pela variação de densidade e viscosidade da solução.

A comparação das curvas da figura 2.21 com a equação de Kanazawa e Gordon não é válida, uma vez que essa expressão é apropriada apenas para a frs .

2.2.4 Comportamento da Frequência de Oscilação com a Variação de Propriedades Físico-Químicas das Soluções

A exemplo do que foi realizado com a impedância da cela, desta vez foi avaliado o comportamento da frequência de oscilação (f_{osc}) do oscilador (medida com o freqüencímetro) frente a variações de condutividade, densidade e viscosidade das soluções.

2.2.4.1 Variação da Condutividade

A figura 2.22 mostra o mesmo tipo de curva apresentada na figura 2.17, porém para a f_{osc} . Nesse gráfico, nota-se algumas diferenças em relação ao da figura 2.17, como na largura da faixa de variação de frequência, a qual é maior para f_{osc} (-3225 Hz) do que para f_{rs} (-1462 Hz). Outra diferença é que para condutividades elevadas (acima de 3×10^{-4} S/cm) a variação da f_{osc} diminui, causando uma inflexão na curva. Essas desigualdades podem ser atribuídas ao fato de f_{rs} e f_{osc} terem origens diferentes, ou seja, enquanto a f_{rs} corresponde à frequência em que o ângulo de fase da impedância da cela é igual a zero e o módulo da impedância é próximo a Z_{min} , a f_{osc} é a frequência em que o ângulo de fase satisfaz as condições de oscilação do oscilador. O ângulo de fase para f_{osc} não é necessariamente nulo, pois depende das características do oscilador empregado. Certamente, o amplificador, utilizado no circuito oscilador utilizado, defasa o sinal de saída em relação ao de entrada e para que o circuito oscile estavelmente, o elo de realimentação, formado pela cela, compensa essa defasagem. Essa observação é confirmada pela semelhança de comportamento entre a f_{osc} e as frequências para ângulos de fase predominantemente capacitivos dos espectros mostrados na figura 2.16b.

Figura 2.22. Variação de *fosc* em função da condutividade de soluções de KNO₃. Frequências medidas com o freqüencímetro.

2.2.4.2 Variação da Densidade e Viscosidade

A figura 2.23 mostra as curvas de variação da *fosc* em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade para as soluções de glicose utilizadas nos experimentos discutidos na seção 2.2.3.2 e a curva teórica obtida pela equação de Kanazawa e Gordon.

Figura 2.23. Variação da *fosc* em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade de soluções aquosas de glicose e KNO₃ 0,1 mol/L e soluções aquosas contendo apenas glicose.

Ao contrário do que aconteceu com a *f_{rs}*, a variação da *fosc* é maior que a prevista pela equação de Kanazawa e Gordon, principalmente para as soluções contendo KNO₃. Novamente vale lembrar que a *fosc* tem comportamento diferente da *f_{rs}* por terem naturezas distintas, como comentado na seção anterior. Dessa forma, seria esperado que *f_{rs}* concordasse mais com a equação de Kanazawa e Gordon do que a *fosc*. Entretanto, para fins de aplicação analítica da cela, a *fosc* é mais interessante, pois não necessita de um analisador de impedância para ser medida, mas apenas de um simples circuito oscilador e um freqüencímetro.

2.3 Conclusões Parciais

Neste capítulo, foram descritos com detalhes os componentes fundamentais (PQC, cela de detecção e circuito oscilador) da instrumentação empregada no trabalho.

O circuito equivalente proposto para a cela de detecção, embora simplificado, permite uma boa concordância entre os resultados experimentais e simulados dos estudos envolvendo espectroscopia de impedância. Vale a pena ressaltar que essa técnica de caracterização elétrica demonstrou ser uma ferramenta valiosa, pois fornece informações importantes a respeito do comportamento elétrico dos dispositivos em teste.

Verificou-se que as propriedades físico-químicas (condutividade, permissividade, densidade e viscosidade) das soluções presentes na cela de detecção afetam de modo diferenciado suas frequências características (f_{rs} , f_{rp} e f_{osc}). No que diz respeito à influência da condutividade e permissividade das soluções, esse comportamento é devido em grande parte à configuração ESPQC da cela.

Não foi observada uma boa concordância entre as variações de f_{rs} e f_{osc} e as previstas pela equação de Kanazawa e Gordon, mesmo com a eliminação do efeito da variação de permissividade das soluções de glicose empregadas. Entretanto, alguns trabalhos^(76-78,80,92) encontrados na literatura mostram que essa equação não é satisfatória para a configuração ESPQC. Porém, como será demonstrado em capítulos seguintes, essas características da configuração ESPQC não impedem sua aplicação analítica, além de apresentar algumas vantagens em relação ao PQC convencional.

Finalmente, pode-se concluir que os conhecimentos adquiridos nos estudos descritos e discutidos neste capítulo serão de grande valia nas aplicações analíticas dos ESPQC's.

CAPÍTULO 3

MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS DOS PQC's

Neste capítulo são apresentadas e discutidas diversas estratégias de modificação química de uma das faces (sem eletrodo) do PQC, visando o desenvolvimento de um sensor para boro. Também são descritos a construção e o funcionamento de dispositivos que auxiliaram no processo de modificação e caracterização superficial desses PQC's.

3.1 Parte Experimental

3.1.1 Dispositivo para Medida de Impedância do PQC (DMI)

A espectroscopia de impedância foi utilizada no monitoramento das modificações químicas realizadas sobre a superfície dos PQC's. Um dispositivo para medida de impedância do PQC (DMI) foi utilizado para a obtenção de espectros de impedância. A figura 3.1 mostra um diagrama do DMI.

Figura 3.1. Esquema do dispositivo para medida de impedância do PQC (DMI): a - eletrodo inferior; b - entrada de nitrogênio; c - parafusos de fixação e contato dos eletrodos; d - peça de PVC; e - PQC; f - entrada de água de termostatização; g - saída de nitrogênio; h - câmara preenchida pela água de termostatização; i - eletrodo superior; j - saída de água de termostatização.

O DMI foi desenvolvido para experimentos de monitoramento de reação de silanização de PQC's em meio gasoso por Carlos Antônio Neves⁽¹²⁹⁾. Foram realizadas algumas adaptações nesse arranjo como, por exemplo, o seu acoplamento através de cabos coaxiais ao analisador de impedância. Como pode ser observado na figura 3.1, o dispositivo é composto por dois módulos, montados a partir da colagem, com cola à base de éster de cianoacrilato marca Superbonder (Loctite - Brasil), de peças confeccionadas em poli(cloreto de vinila) (PVC). Cada módulo contém um

eletrodo de latão, o qual é móvel e, portanto, pode ser ajustado, de maneira a estabelecer um contato físico com o PQC ou permanecer a uma pequena distância do mesmo (configuração ESPQC). Nitrogênio pode ser introduzido no interior do DMI para auxiliar na redução de umidade. Há ainda a possibilidade de termostatização da parte superior do dispositivo, através da circulação de água termostatizada pela câmara interna dessa peça. A figura 3.2 mostra uma foto do DMI.

Figura 3.2. Foto do DMI.

3.1.2 Dispositivos para Modificação Superficial de PQC's

Quando o PQC está acomodado na cela de detecção, somente o lado sem eletrodo do cristal entra em contato com solução. Assim, para aplicações analíticas, apenas esse lado do PQC necessita ser quimicamente modificado. Além disso, a modificação das duas faces do PQC pode implicar em uma carga (massa) elevada sobre o cristal, o que pode resultar em frequências de oscilação instáveis ou mesmo a interrupção do processo oscilatório. Assim, tornou-se necessária a construção de alguns dispositivos, que permitissem fazer modificações superficiais em apenas um dos lados do cristal, seja através de reações químicas ou deposição de filmes. A seguir, são apresentadas a construção e a aplicação de alguns destes dispositivos.

3.1.2.1 Dispositivo de Deposição de Filme por “Spin-Coating”

A técnica de “spin-coating” permite a deposição de filmes uniformes e de espessura bem controlada. Uma camada fina de solução é aplicada sobre a superfície na qual se deseja formar o filme. Posteriormente, a superfície é girada a uma velocidade constante, de modo que a solução flua radialmente para fora do substrato. Como a espessura da camada de solução decresce, a evaporação do solvente aumenta e, portanto, a concentração da solução remanescente cresce, causando um aumento de viscosidade até que um filme sólido seja formado. A espessura desse filme depende da velocidade de rotação da superfície, além da concentração e viscosidade da solução de deposição⁽¹³⁰⁾.

Um equipamento de “spin-coating” (“spin-coater”) comercial possui um custo relativamente elevado. Assim, decidiu-se montar no próprio laboratório um “spin-coater” (“spinner”) de custo reduzido para deposição de filmes poliméricos em PQC's. O “spinner” foi confeccionado a partir de uma microcentrifuga modelo Force 7 (Denver Instrument - USA). No suporte de tubos (“vials”) da microcentrifuga foi adaptado um compartimento para acomodação do PQC. A figura 3.3a mostra um esquema desse compartimento e as figuras 3.3b e 3.3c são fotos do compartimento, contendo um PQC, e do “spinner”, respectivamente.

Figura 3.3. a) esquema do compartimento de acomodação do PQC; b) foto do compartimento contendo um PQC; c) foto do “spinner”.

O compartimento que acomoda o PQC foi construído com um tarugo de PVC com diâmetro de 41 mm. O PQC é fixado no dispositivo através de fita adesiva de

dupla face, embora as paredes, que formam as aletas de saída de solução, também auxiliem nessa fixação.

Foi realizada uma avaliação da uniformidade e precisão da espessura de filmes de poliestireno depositados pelo “spinner” sob pedaços de lâmina de silício. Nesses testes, uma solução do polímero (10,9 g/L) em tolueno foi utilizada e a rotação adotada foi de 3000 rpm com duração de 30 s. A espessura do filme foi medida por elipsometria com um elipsômetro modelo DRE-ELX02 (Ratzeburg - Alemanha). Os resultados obtidos foram comparados com os adquiridos com um “spin-coater” comercial modelo Headway (Garland - USA).

3.1.2.2 Dispositivos para Modificação Química de Superfícies dos PQC's (DMQ)

As figuras 3.4a e 3.4b mostram, respectivamente, o esquema e a foto de um dispositivo que permite realizar modificações químicas em apenas uma das superfícies do PQC.

Figura 3.4. Esquema (a) e foto (b) do DMQ.

O DMQ permite trabalhar com até cinco PQC's, simultaneamente. Esse dispositivo é constituído por uma peça retangular (4 mm x17 mm) de PVC, a qual

possui 5 orifícios com diâmetro de 16 mm de um lado da peça e 9 mm do outro. Ao longo desses orifícios existem ressaltos, onde se apóiam os conjuntos formados pelo PQC e dois “o-rings”. Uma outra peça construída em polipropileno é presa à peça de PVC através de parafusos. Pequenos tarugos de acrílico são introduzidos nos orifícios maiores para pressionar o conjunto “o-rings”/crystal. O lado do PQC sem eletrodo fica voltado para o orifício de menor diâmetro, o qual se torna um reservatório para as soluções envolvidas na modificação química. Dessa forma, o DMQ expõe apenas a superfície do PQC que interessa modificar, preservando o lado com o eletrodo.

Para soluções que possam atacar o PVC, foi desenvolvido um outro DMQ, para o qual o compartimento de solução foi construído em PTFE. Devido à falta de material (PTFE) adequado não foi possível construir um dispositivo que acomodasse mais de um PQC. As figuras 3.5a e 3.5b mostram o esquema e a foto desse dispositivo, respectivamente.

Figura 3.5. Esquema (a) e foto (b) do DMQ para modificações de PQC's envolvendo soluções que atacam PVC.

O dispositivo em essência é parecido com aquele mostrado na figura 3.4, entretanto, o tarugo de acrílico foi substituído por uma protuberância, a qual foi torneada na peça de PVC.

3.1.3 Modificação Superficial dos PQC's para Detecção de Boro

O objetivo das diversas modificações químicas realizadas sobre a superfície do PQC foi obter um cristal que apresentasse afinidade ao boro. Assim, diferentes reagentes e métodos de modificação superficial foram avaliados. A seguir serão descritas, com maiores detalhes, como cada modificação foi conduzida.

3.1.3.1 Imobilização de Manitol via CNBr

Essa modificação consistia em três etapas, as quais são mostradas na figura 3.6 e descritas a seguir.

Figura 3.6. Reações envolvidas nas etapas de imobilização de manitol sobre PQC.

1) Reação de silanização com *N*-(β-aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxissilano (AEAPTS)

Inicialmente era realizada uma ativação da superfície sem eletrodo dos PQC's, com o objetivo de disponibilizar o maior número possível de grupos silanol para a subsequente reação de silanização. Assim, com o uso do DMQ, uma solução aquosa de ácido clorídrico 1:1 (v/v) era mantida durante 24 h em contato apenas com o lado sem eletrodo do PQC. Em seguida, os cristais eram lavados com água desionizada e posteriormente secos durante 12 h em estufa a 80 °C sob vácuo.

Os cristais ativados eram colocados novamente no DMQ e uma solução preparada a partir de 0,1 mL de AEAPTS (Pierce - USA) em 5 mL de tolueno era introduzida e mantida durante 1 h. Em seguida, os cristais eram lavados sucessivamente com tolueno, clorofórmio e metanol para remoção de resíduos de AEAPTS. Posteriormente, os PQC's eram colocados em estufa, onde permaneciam durante 24 h à temperatura de 80 °C sob vácuo, para efetuar a cura do filme imobilizado. Essa superfície silanizada possuía grupos amino, os quais seriam utilizados nas etapas seguintes.

2) Ativação do Manitol

O manitol era ativado em meio básico com brometo de cianogênio (CNBr). Nesta etapa, 3 g de manitol eram adicionados a 10 mL de água desionizada e o pH era ajustado para 12 com solução de NaOH 0,2 mol/L. A essa mistura, adicionava-se uma solução composta por 2 g de CNBr em 5 mL de acetonitrila. A mistura era agitada durante 10 min e o pH (aparente) mantido em 12. A seguir, introduzia-se 1 mL de HCl 30 mmol/L e 34 mL de solução de bicarbonato de sódio 0,1 mol/L.

3) Reação do Manitol ativado com a superfície do PQC silanizado com AEAPTS

O PQC previamente modificado com AEAPTS era colocado na cela de detecção, na qual fazia-se circular a solução de manitol ativado. A frequência de oscilação do PQC era monitorada e, quando a mesma se estabilizava, a circulação do manitol ativado era interrompida.

3.1.3.2 Imobilização de N-metilglucamina (NG) via Processo Sol-Gel

Foram avaliadas duas estratégias de formação de filmes via processo sol-gel. Na tentativa inicial, a superfície do PQC era ativada (como descrito na seção anterior) e, posteriormente, exposta durante 1 h a uma solução 5 % (v/v) de cloropropiltrimetoxisilano (CPTS) em metanol e meio básico (pH aparente 12). A água necessária para a catálise da reação era provida pela solução de NaOH 0,2 mol/L utilizada no ajuste do pH aparente. Posteriormente, o PQC era lavado com

metanol e levado à estufa, onde permanecia por 12 h para a realização da cura da superfície silanizada. Assim, sobre a superfície do PQC era formado um filme contendo cloros reativos que poderiam ser substituídos por grupos NG. Após o processo de cura, o PQC era colocado em uma solução (0,22 g/L) de NG (Merck - Alemanha) em dimetilformamida ou dimetilsulfóxido por 3 h a 100 °C.

A outra estratégia consistiu em sintetizar um reagente de silanização contendo os grupos NG e posteriormente gerar o filme por sol-gel. Para isso, a 7 mL de dimetilsulfóxido eram adicionados 1,95 g de NG, 1,84 mL de CPTS e 800 µL de piridina. A mistura reacional era aquecida a 100 °C e mantida sob refluxo durante 3 h. A piridina tinha a função de atuar como um aceptor de prótons, uma vez que ocorre a liberação de HCl quando um átomo de cloro é deslocado por uma molécula de NG. A partir da diluição da mistura reacional em metanol, preparava-se uma solução 5 % (m/m) do reagente de silanização, cujo pH aparente era ajustado para 12 com solução de NaOH 0,2 mol/L. Utilizando o DMQ, PQC's ativados eram expostos durante 1 h à solução de silanização. Finalmente, os cristais eram lavados com metanol e passavam pelo processo de cura do filme.

3.1.3.3 Modificação de Polietilenoimina (PEI) com NG

Nestes experimentos tentou-se imobilizar NG em uma matriz polimérica de PEI (solução aquosa 50 %; M_w 750000 – Aldrich - USA) através do uso de glutaraldeído. A PEI possui grupos amino primários, os quais reagem com aldeídos em meio aquoso, resultando em iminas após a eliminação de água. Como o glutaraldeído possui dois grupos aldeído, um lado dessa molécula pode ligar-se ao polímero e o outro à NG. Essa última reação forma uma enamina, devido ao grupo amino da NG ser secundário. Da mesma maneira, o glutaraldeído pode reticular a PEI, tornando-o insolúvel em meio aquoso. A figura 3.7 mostra de maneira genérica as reações entre aldeídos e aminas.

Figura 3.7. Reações entre aldeídos e aminas.

Soluções do polímero modificado (PEING) eram preparadas a partir da mistura de 220 μL de solução aquosa de glutaraldeído (8 % m/v) (Polyscience - USA) e 580 μL de solução aquosa de NG (0,1 mol/L), após 10 min eram adicionados 500 μL de PEI. A quantidade de glutaraldeído adicionado foi calculada de modo a ser suficiente para imobilizar a NG e reticular a cadeia polimérica da PEI. Após 30 min do preparo, a solução de PEING era depositada sobre os PQC's via "spinner" (3000 rpm durante 30 s). Finalmente, o PQC era lavado para a remoção de resíduos de NG e glutaraldeído não reagidos.

Outro modo, avaliado para obtenção de PEI modificado com NG, consistia em primeiro preparar uma solução a partir da mistura de 400 μL do polímero e 90 μL de glutaraldeído. A seguir, via "spinner" (3000 rpm durante 30 s), era depositado um filme do polímero reticulado. O PQC era lavado com água desionizada e imerso em uma solução aquosa de NG (0,1 mol/L) durante 1 h. Finalmente, o cristal era novamente lavado e seco ao ar livre.

3.1.3.4 Modificação de Poliepicloridrina (PEC) com NG

A PEC é um polímero interessante, no que diz respeito à modificação química da sua estrutura, pois possui 38,4 % da sua massa em átomos de cloro, os quais podem ser substituídos por outros grupos, através de reações de substituição

nucleofílica⁽¹³¹⁾. Na figura 3.8 é mostrada a estrutura química da unidade repetitiva da PEC.

Figura 3.8. Estrutura da unidade repetitiva da PEC.

A PEC é um elastômero linear e amorfo, o qual possui importância comercial devido ao fato de seu produto de vulcanização possuir alta resistência ao calor, ozônio e permeação por hidrocarbonetos, fluorocarbonos e ar.

A vulcanização (reticulação) da PEC pode ser realizada por diversos reagentes dinucleófilos, tais como 2-mercaptoimidazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiodiazol, ácido tritocianúrico, polifenóis, diaminas, tiourea e outros⁽¹³¹⁾.

Diante dessa alta reatividade da PEC, avaliou-se a possibilidade de incorporação de NG, via reação de substituição, uma vez que esse poliol possui um grupo amino secundário e, portanto, pode deslocar os átomos de cloro da PEC, como mostra a reação apresentada na figura 3.9.

Figura 3.9. Reação de substituição entre PEC e NG.

Inicialmente, um pedaço (300 mg) de PEC Epichlomer-H (Daiso Co. Ltda - Japão) era finamente dividido e, posteriormente, dissolvido em 15 mL de dimetilformamida. A seguir, 2,53 g de NG eram adicionados e a mistura obtida era aquecida e mantida a 100 °C durante 8 h, sob refluxo. Então, eram adicionados 413 mg de hexametilenodiamino (HMDA) (Aldrich - USA) e a reação prosseguia por mais 4 h. A diamina adicionada tinha a função de imobilizar grupos amino na cadeia polimérica, de maneira a permitir uma posterior reticulação do polímero, através do uso de um dialdeído (glutaraldeído). A cada 2 h de reação, era retirada uma alíquota de 100 µL da mistura reacional. Obtinha-se a massa dessa alíquota e, posteriormente, adicionava-se à mesma 1,4 mL de água desionizada o que, até a 6ª h de reação, provocava a precipitação do polímero. Esta solução era centrifugada e o sobrenadante removido e armazenado em geladeira para posterior análise de cloreto por eletroforese capilar. A determinação da concentração de cloreto na mistura reacional permitiria conhecer a cinética e o rendimento da reação, pois esse ânion é um dos produtos formados. Após as 12 h de reação, esperava-se o resfriamento da mistura reacional e removia-se o precipitado de NG (não reagido) formado. Finalmente, a mistura contendo o polímero modificado (PECNG) era armazenada em geladeira.

3.1.3.4.1 Deposição dos Filmes de PECNG sobre os PQC's

Prepara-se a solução de deposição pela mistura de volumes iguais (50 µL) da mistura reacional (PECNG) e de uma solução aquosa de glutaraldeído 0,8 % (m/v). O glutaraldeído tinha a função de reticular o polímero, através dos grupos amino imobilizados durante a reação com HMDA. Um volume entre 2 e 5 µL da mistura era depositado sobre a superfície do PQC, através de uma micropipeta. Tinha-se o cuidado de espalhar uniformemente o material com a ponta da micropipeta. A seguir, mantinha-se o PQC em uma estufa a 100 °C durante 30 min para evaporação dos solventes (água e dimetilformamida) e, conseqüentemente, um filme de PECNG era formado. Então, o PQC era lavado com água destilada para remoção de cadeias poliméricas não reticuladas e resíduos de NG e HMDA não reagidos. Em seguida, repetia-se o procedimento de aquecimento. Finalmente, o PQC era imerso

durante 30 min em uma solução aquosa contendo borohidreto de sódio (100 mmol/L) e ácido bórico (100 mmol/L pH 7,5). Essa etapa tinha a finalidade de proporcionar maior estabilidade ao filme, através da redução (a aminas) dos hidrolisáveis grupos iminas, formados por meio da reação de reticulação entre glutaraldeído e os grupos HMDA, presentes no polímero. Antes da utilização do PQC recoberto, lavava-se o mesmo com solução aquosa de manitol 1 mol/L para remoção do boro adsorvido durante a etapa de redução.

3.1.3.4.2 Determinação de Cloreto por Eletroforese Capilar

A determinação de cloreto das alíquotas retiradas da mistura reacional, durante a obtenção do PECNG, foi realizada por eletroforese capilar em um equipamento desenvolvido por José Alberto Fracassi da Silva⁽¹³²⁻¹³³⁾. O sistema tampão utilizado era constituído por ácido 2-morfolinoetano sulfônico (MES) 20 mmol/L, histidina (His) 20 mmol/L e hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) 0,2 mmol/L. Foi utilizado um potencial de -15 kV e a injeção da amostra era realizada por gravidade (100 mm) por 30 s. As amostras foram diluídas em água desionizada por um fator de 1100, em relação às alíquotas retiradas da mistura reacional. A quantificação do cloreto, presente nas amostras, foi obtida empregando-se uma curva analítica construída a partir de soluções padrão de cloreto (10, 20, 40, 60 e 80 $\mu\text{mol/L}$).

3.1.3.4.3 Análise do Filme PECNG por Espectroscopia no Infravermelho

Com a finalidade de comprovar a modificação da PEC pela incorporação de NG e HMDA, foram obtidos espectros de infravermelho para um filme de PEC sem modificação e para um filme modificado (PECNG). Foram obtidos espectros com varredura de número de ondas de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando-se um espectrômetro FTIR modelo FTS-40 (Bio – Rad - USA) pertencente ao Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Os filmes foram depositados sobre a superfície de lâmina de silício, através do mesmo procedimento utilizado para os PQC's, e acondicionados em dessecador contendo

sílica gel como elemento secante. Inicialmente eram obtidos os espectros dos substratos (silício), os quais eram subtraídos dos espectros envolvendo os filmes.

3.2 Resultados e Discussões

3.2.1 Avaliação do “Spinner”

O “spinner”, mesmo sendo um equipamento adaptado, apresentou excelentes resultados, no que se refere à facilidade de uso, uniformidade e repetibilidade dos filmes depositados. A tabela 3.1 mostra os resultados das medidas de espessura (por elipsometria) para quatro amostras de lâmina de silício, nas quais foram depositados filmes de poliestireno através do “spinner” e do equipamento de “spin-coating” comercial, citado na seção 3.1.2.1.

A uniformidade dos filmes depositados pode ser avaliada pelas estimativas do desvio padrão entre as medidas de espessuras nos três pontos distintos da lâmina. Assim, nota-se que para o “spinner” esse desvio é menor para ambas as amostras, quando comparado com o equipamento comercial. A repetibilidade da espessura dos filmes também é melhor para o “spinner”, uma vez que a média entre as espessuras médias dos filmes das duas amostras (1 e 2) apresenta menor desvio. Entretanto, os filmes depositados pelo “spinner” são significativamente mais espessos, embora as condições nominais de deposição fossem as mesmas (3000 rpm durante 30 s). Isso pode ser explicado por uma possível diferença entre as velocidades de rotação real e nominal das amostras.

Tabela 3.1. Medidas de espessura para filmes de poliestireno depositados em lâminas de silício pelo “spinner” e por um “spin-coater” comercial.

Amostra	Spin-coater	Espessura do filme em 3 pontos distintos (nm)	Média das espessuras nos 3 pontos distintos (nm)	Média das espessuras entre amostras (nm)
1	Spinner	109,22 110,13 110,27	109,9 ± 0,5	108,4 ± 1,4
2	Spinner	106,46 107,29 107,29	107,0 ± 0,4	
3	Comercial	91,05 94,00 92,61	92,6 ± 1,2	90,7 ± 1,9
4	Comercial	89,04 87,12 90,00	88,8 ± 1,2	

3.2.2 Avaliação dos PQC's Quimicamente Modificados

3.2.2.1 PQC Modificado com Manitol

Utilizando o arranjo experimental mostrado na figura 2.7, soluções contendo borato (10 e 1 mmol/L) e HCO_3^- (0,1 mol/L) foram bombeadas para a cela de detecção a uma vazão de 1 mL/min até que a frequência de oscilação (f_{osc}) se estabilizasse. A variação da f_{osc} foi de -55 Hz para a solução mais diluída e -110 Hz para a mais concentrada. Baseando-se nessas variações de frequência, nas concentrações das soluções de borato envolvidas e o fato de as mesmas terem sido bombeadas continuamente pela cela de detecção, a sensibilidade do sensor pode ser considerada muito baixa.

Entretanto, notou-se que o deslocamento de frequência era pouco reversível e mesmo a passagem de uma solução contendo manitol (50 mmol/L) e NaHCO_3 (0,1 mol/L) não apresentava uma boa eficiência na remoção do boro complexado. Esse fato indica que a estabilidade do complexo entre boro e o filme imobilizado é elevada, sugerindo que a baixa sensibilidade obtida é, provavelmente, devida a um pequeno rendimento da imobilização de manitol e à baixa massa atômica do boro.

Devido à não obtenção de êxito em aumentar a sensibilidade do sensor com esta modificação superficial do PQC, a mesma foi abandonada.

3.2.2.2 PQC Modificado com NG via Processo Sol-Gel

Para a estratégia que consistia em formar o filme de CPTS por sol-gel e depois modificá-lo com NG, notou-se que o filme era removido durante a última etapa. Isso foi comprovado através dos espectros de módulo de impedância mostrados na figura 3.10, os quais foram obtidos para um PQC antes de qualquer modificação, após silanização com CPTS e depois de tentativa de reação com NG.

Como se pode observar, após a modificação com CPTS ocorre um deslocamento do espectro para frequências menores, indicando que um filme foi imobilizado sobre a superfície do PQC. Entretanto, após a reação de modificação com NG o espectro volta a adquirir praticamente o mesmo formato e posição (com relação à frequência e módulo da impedância) que possuía antes da modificação com CPTS. Isso demonstra que houve perda de massa do filme de CPTS sobre o PQC, devido à solubilização do mesmo. A presença de grupos hidroxila e amino na NG conferem a essa molécula uma natureza altamente hidrofílica. Assim, a incorporação de NG na cadeia polimérica de CPTS torna o filme resultante solúvel em solventes polares.

Figura 3.10. Espectros do módulo de impedância para um PQC não modificado, após silanização com CPTS e depois da reação de imobilização de grupos NG.

Como era de se esperar, pelo mesmo motivo, a outra estratégia de modificar o reagente de silanização com NG e depois formar o filme por sol-gel também não funcionaria, pois o filme formado era solúvel em água. Entretanto, foi possível avaliar a afinidade desse filme para boro, como mostra a figura 3.11.

Inicialmente foi bombeada para a cela apenas solução de um eletrólito (NaHCO_3 0,1 mol/L pH 8,3) e logo percebeu-se que a *fosc* aumentava rapidamente, indicando que o filme estava sendo lixiviado. Quando a *fosc* tornou-se menos instável, uma solução contendo B(OH)_4^- (1 mmol/L) e NaHCO_3 0,1 mol/L foi bombeada durante 15 min e finalmente voltou-se a bombear a solução contendo apenas bicarbonato. Pode-se notar que antes da passagem da solução de borato, há uma tendência da *fosc* aumentar, indicando que o PQC ainda liberava lentamente material da sua superfície. Porém, a passagem da solução de borato, provocou uma redução da *fosc* em mais de 2 kHz, indicando que o boro estava sendo complexado pelo filme remanescente sobre o PQC. Após a passagem do eletrólito, a *fosc* voltou a

aumentar, não apenas devido à remoção do boro complexado, mas também do filme. Após aproximadamente 1,5 h de fluxo contínuo de soluções, o filme foi completamente removido da superfície do PQC. Tentou-se evitar esse lixiviamento do filme com a adição de tetraetilortosilicato (TEOS) na solução de silanização para tentar promover uma reticulação do polímero, mas os resultados não foram satisfatórios.

Figura 3.11. Variação de frequência de oscilação (f_{osc}) em função do tempo para um PQC modificado com NG via sol-gel durante a passagem pela cela de detecção de uma solução contendo $B(OH)_4^-$ 1 mmol/L e $NaHCO_3$ 0,1 mol/L sob vazão de 0,5 mL/min.

Apesar da inviabilidade dessa modificação química, notou-se que os grupos NG tinham uma grande afinidade pelo boro. Dessa forma, decidiu-se estudar outros métodos de imobilização dessa espécie na superfície dos PQC's.

3.2.2.3 PQC Recoberto com Filme de PEI Modificado com NG (PEING)

Foram obtidos filmes estáveis de PEING, no que se refere à aderência sobre a superfície do PQC, entretanto a sensibilidade do sensor para boro foi muito pequena.

Essa baixa sensibilidade pode ser explicada pela perda dos grupos NG, quando em contato com solução aquosa, devido à hidrólise das ligações iminas e enaminas formadas pela reação entre o glutaraldeído e os grupos amino do polímero e da NG. Embora os resultados obtidos para detecção de boro não tenham sido favoráveis, essa modificação do PQC permitiu o conhecimento do grande potencial do glutaraldeído como um agente reticulador de cadeia polimérica contendo grupos amino. Tal conhecimento foi de fundamental importância na obtenção do filme de PECNG.

3.2.2.4 PQC Recoberto com Filme de PEC Modificado com NG (PECNG)

A figura 3.12 mostra a porcentagem de cloro (detectado como cloreto por eletroforese capilar) deslocado da PEC em função do tempo de reação de modificação com NG.

Figura 3.12. Porcentagem de cloro deslocado da PEC em função do tempo de reação.

Nota-se que a reação é lenta até a 8^a h de reação, quando cerca de 30 % dos cloros, da massa de PEC utilizada, haviam sido deslocados. Observou-se também que por volta da 6^a h de reação (~20 % dos cloros deslocados) o polímero era completamente solúvel em água, devido à incorporação da NG. Como era esperado, a

partir da introdução do HMDA (8^a h de reação) a porcentagem de cloro deslocado aumenta rapidamente. Isso é resultado da reação preferencial do HMDA com a PEC, visto que a molécula dessa diamina possui um volume menor que a de NG, além de possuir dois grupos amino e se encontrar em excesso no meio reacional. Esse excesso foi utilizado para impedir uma pré-reticulação do polímero pela diamina, o que o tornaria insolúvel posteriormente. Após as 12 h de reação, cerca de 80 % dos cloros da PEC haviam sido deslocados por grupos NG e HMDA, embora também possa ter ocorrido, em menor escala, reação de eliminação.

Através das variações de frequência de ressonância série do PQC (medida por meio de espectroscopia de impedância) foi possível avaliar a massa dos filmes PECNG depositados. Assim, conhecendo-se a área desses filmes foi possível estimar sua espessura como sendo da ordem de 0,1 a 0,5 μm .

A figura 3.13 mostra a estrutura química esperada para o filme de PECNG.

Figura 3.13. Estrutura esperada para o filme de PECNG sobre o PQC.

A cadeia polimérica possui grupos cloro remanescentes, grupos NG e HMDA, além de reticulações geradas pela reação entre dois grupos de HMDA (de cadeias diferentes) e um glutaraldeído, o que gera uma estrutura tridimensional.

A figura 3.14 mostra os espectros de infravermelho (FTIR) correspondentes ao filme de PEC sem modificação e do polímero modificado (PECNG) e reticulado com glutaraldeído. Os espectros foram normalizados em relação à banda de absorção em 1100 cm^{-1} , a qual é característica da PEC e corresponde ao estiramento das ligações C-O dos grupos C-O-C da cadeia polimérica.

Figura 3.14. Espectros de infravermelho para um filme de PEC não modificado e para o polímero modificado (PECNG) com NG e HMDA e reticulado com glutaraldeído.

A maior evidência de que grupos NG foram incorporados a PEC é o aparecimento de uma larga banda de absorção, situada na região de 3100 a 3500 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída ao estiramento O-H, das hidroxilas do poliol. Outra evidência é a diminuição da intensidade da banda correspondente à ligação C-Cl ($\sim 750\text{ cm}^{-1}$) da PEC, devido ao deslocamento dos grupos Cl pela NG. Em decorrência

da incorporação de grupos CH_2 e CH_3 presentes nas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, nota-se um aumento na intensidade das bandas situadas em $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ e $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. No polímero modificado há uma banda intensa entre $1560\text{-}1728\text{ cm}^{-1}$, a qual pode ser atribuída ao estiramento das ligações $\text{C}=\text{N}$ dos grupos imina remanescentes ou à deformação dos grupos NH_2 do HMDA, também incorporado a PEC.

Como os resultados obtidos com o sensor para boro, empregando o filme PECNG, foram muito mais promissores em relação às modificações anteriores, decidiu-se prosseguir com estudos empregando esse filme.

3.3 Conclusões Parciais

A obtenção dos espectros de impedância dos PQC's, com o auxílio do DMI, foi uma ferramenta importante para o monitoramento da massa e da estabilidade dos filmes depositados ou gerados na superfície do cristal.

Os dispositivos construídos para a realização de modificações superficiais dos PQC's (DMQ, "spinner") foram de grande importância, no sentido de facilitar a execução de procedimentos rotineiros. O "spinner" apresentou resultados muito bons, de maneira que pôde substituir o equipamento de "spin-coater" comercial citado, quando o mesmo esteve danificado. Tudo isso sem levar em consideração o seu menor custo.

Entre todas as estratégias de modificação da superfície do PQC, de modo a torná-lo sensível a boro, a que apresentou resultados mais promissores foi a deposição do filme de PECNG, devido à sua boa estabilidade física e química e afinidade pelo analito.

Embora, as tentativas de modificação do PQC com manitol e N-metilglucamina (via sol gel e modificação de polietilenoimina) não tenham sido bem sucedidas, foram experiências bastante valiosas, pois permitiram a familiarização com técnicas de síntese, modificação química e reticulação de polímeros, além de proporcionar orientação para a estratégia mais adequada.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DO PQC RECOBERTO COM FILME DE PECNG COMO SENSOR PARA BORO

Este capítulo foi reservado para os estudos do filme PECNG, recobrindo o PQC, como interface de reconhecimento de um sensor para boro, o qual foi avaliado em um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA).

4.1 Parte Experimental

4.1.1 Arranjo Experimental Utilizado na Avaliação do Sensor

A figura 4.1 mostra o esquema do sistema FIA utilizado na avaliação do sensor, que emprega um PQC recoberto com o filme PECNG. A solução transportadora é bombeada por uma bomba peristáltica e percorre uma bobina, a qual permanece mergulhada em um banho de água, de modo a evitar grandes flutuações de temperatura da solução. As injeções de amostra e de solução de limpeza são realizadas simultaneamente através de um duplo injetor manual (CENA - USP - Brasil). Entre as duas alças de amostragem foi colocada uma bobina, com volume interno de 2,35 mL, para retardar a chegada da solução de limpeza à cela e, desse modo, permitir a finalização do processo de retenção do analito pelo PQC. Medidas de frequência de oscilação do PQC (f_{osc}) eram realizadas com um multímetro modelo 3458A (Hewlett Packard - USA) interfaceado a um microcomputador via interface HPIB.

Figura 4.1. Diagrama do sistema FIA: (a) reservatório do carreador; (b) bomba peristáltica; (c) serpentina; (d) banho de água; (e) injetor; (f) bobina de retardo (2,35 mL); (g) seringas; (h) cela de detecção; (i) descarte; (j) circuito oscilador; (k) multímetro; (l) microcomputador; (S) entrada de solução amostra; (M) entrada de solução de limpeza.

4.1.2 Preparo das Soluções

A solução transportadora era preparada dissolvendo-se 33,8 g de etilenodiaminotetraacetato dissódico (EDTA) em 1,5 L de água desionizada. O pH era ajustado com solução aquosa de NaOH 3,0 mol/L e então, o volume era completado a dois litros, de modo a atingir uma concentração final de 50 mmol/L em EDTA. O EDTA foi escolhido para compor a solução transportadora, devido à sua capacidade de formar complexos altamente estáveis com íons metálicos e, dessa forma, mascarar a interferência dessas espécies no sensor.

Uma solução estoque de borato 0,1 mol/L foi preparada através da dissolução de 6,18 g de ácido bórico em 100 mL de água deionizada.

As soluções padrão de borato foram preparadas através da diluição da solução estoque, com solução transportadora, para evitar diferenças significativas de condutividade, força iônica e pH, entre as soluções injetadas e a transportadora. Por esse mesmo motivo, a solução de limpeza também era preparada através da dissolução de manitol (1 mol/L) em solução transportadora.

Todas as soluções preparadas eram armazenadas em frascos de polietileno ao invés de vidro borosilicato, uma vez que o boro presente na composição deste poderia contaminar as soluções.

4.1.3. Experimentos de Avaliação do Sensor

Nestes experimentos, exceto quando mencionado, a vazão adotada para a solução transportadora foi de 1,1 mL/min, o volume injetado da solução de limpeza foi de 1 mL e todas as medidas foram realizadas em duplicata.

A influência do pH da solução transportadora na resposta do sensor foi avaliada. Soluções aquosas de EDTA (50 mmol/L), com diferentes valores de pH (6,0 a 9,0, variando em 0,5 unidade), foram utilizadas como solução transportadora nas injeções de 160 μ L de soluções padrão (100 μ mol/L) de borato ou de germanato.

O efeito da vazão da solução transportadora na sensibilidade do sensor também foi avaliado, injetando-se 160 μ L de soluções padrão (100 μ mol/L) de borato ou de germanato para diferentes vazões da solução de EDTA.

Diferentes alças de amostragem foram utilizadas com a finalidade de avaliar o comportamento do sensor, frente ao volume injetado de solução do analito.

Para avaliar a faixa de resposta linear, soluções padrão de diferentes concentrações foram preparadas e utilizadas na construção de curvas analíticas. Para esses experimentos foram empregadas alças de amostragem com volumes de 160 μL e 1000 μL .

Foi avaliado o efeito devido à presença de diversas espécies químicas, na detecção de boro.

4.1.4 Estudos para Eliminação da Interferência do Germânio

Foi realizado um estudo, visando eliminar a interferência do germânio, por meio da adição (concentração final de 1 mmol/L) de substâncias que pudessem mascarar preferencialmente o germânio. Para esses testes foram empregadas soluções contendo ambos os analitos (boro e germânio 50 $\mu\text{mol/L}$) e outras com apenas um deles. Os compostos avaliados foram: molibdato de sódio, hidroxilamina, uréia, tiouréia, sulfeto de amônio, catecol, etilenoglicol e álcool polivinílico.

Sílica gel modificada com trimetoxisilpropanotiol (TMSPT) foi preparada através da reação, durante 36 h sob agitação, de sílica ativada (tratada com HCl 6 mol/L por 24 h) com solução contendo 7,5 mL de TMSPT em 50 mL de toluento. A sílica modificada era adicionada às soluções de borato e germanato, as quais eram agitadas, filtradas e analisadas no sistema FIA, para avaliar a extração do germânio.

4.2. RESULTADOS e DISCUSSÕES

4.2.1 Durabilidade e Renovação do Filme PECNG

O filme demonstrou ser bastante estável, desde que o cristal recoberto seja armazenado em água desionizada ou em solução transportadora. Utilizando essas condições, foi possível trabalhar com o sensor durante 4 meses sem perda de desempenho, independentemente do número de medidas. Uma característica interessante desse sensor é a possibilidade de renovação do filme de recobrimento do PQC. O filme de PECNG é removível colocando-o em contato com soluções de

NaOH 3 mol/L durante 2 h ou 10 min em permanganato de potássio 10 mmol/L em meio ácido. Essa possibilidade de reciclagem do PQC é devida, principalmente, à configuração ESPQC da cela, uma vez que foi comprovado que se houver eletrodo sob o filme sensor, ambos são removidos durante a tentativa de reciclagem.

4.2.2 Avaliação do Sensor para Detecção de Boro

4.2.2.1 Mecanismo de Resposta do Sensor

A figura 4.2 mostra a resposta do sensor para injeções de 160 μL de uma solução de borato 120 $\mu\text{mol/L}$.

Foi verificado que ocorre retenção do boro na superfície do filme de recobrimento do PQC, de modo que se faz necessária uma injeção de 1 mL de uma solução de manitol 1 mol/L para que a *fosc* retorne à linha base. Nota-se também que a variação de frequência para o boro é positiva, o que não é um resultado esperado para um sensor piezelétrico convencional (gravimétrico).

Figura 4.2. Resposta do sensor para injeções simultâneas de 160 μL de solução de borato (120 $\mu\text{mol/L}$) e 1 mL de solução de limpeza (manitol 1 mol/L). As marcas **B** e **M** indicam o momento da entrada na cela das soluções de borato e de limpeza, respectivamente. A variação de frequência **A** é atribuída ao boro.

Estudos envolvendo espectroscopia de impedância foram utilizados para elucidar esse comportamento. A figura 4.3 mostra espectros do módulo e do ângulo de fase da impedância, quando a cela estava preenchida apenas por solução transportadora e após passagem, até a saturação do filme, da solução transportadora contendo borato (1 mmol/L).

Figura 4.3. Espectros do módulo (a) e do ângulo de fase (b) da impedância da cela de detecção preenchida com solução transportadora (linha sólida) e com solução transportadora contendo borato 1 mmol/L (linha tracejada).

Os espectros mostram que após a retenção do boro ocorre um aumento em f_{rs} (625 Hz) que é a metade do acréscimo em f_{rp} (1250 Hz). Além disso, nota-se uma diminuição do módulo mínimo de impedância (Z_{min}) e um aumento no módulo máximo de impedância (Z_{max}), o que caracteriza um aumento de rigidez do filme, uma vez que não houve variação de densidade ou viscosidade das soluções. Vale lembrar que se não houvesse mudanças viscoelásticas do filme seria observado uma diminuição similar nas frequências de ressonância, sem significativa variação no módulo da impedância.

Esses resultados sugerem um mecanismo de resposta do sensor predominantemente não-gravimétrico, ou seja, relacionado a mudanças de propriedades viscoelásticas do filme sensor. O boro estaria formando complexos com dois grupos NG, de modo a causar uma reticulação adicional do filme PECNG, fazendo com que o mesmo se torne mais rígido e, conseqüentemente, dissipe menos energia da superfície do PQC. Assim, a frequência de oscilação acaba por aumentar, uma vez que o efeito não-gravimétrico predomina sobre o gravimétrico, principalmente no caso do boro, que possui uma massa atômica relativa pequena (10,8).

Embora existam estudos⁽¹²⁵⁾ que mostram que grupos NG imobilizados em poli(estireno-divinilbenzeno) (resina IRA-743), formam favoravelmente quelatos tetradentados (BL) com o boro, acredita-se que a maior elasticidade do PECNG favoreça a mobilidade dos grupos NG para formar complexos na proporção de 2 ligantes para um boro (BL_2).

4.2.2.2 Influência do pH da Solução Transportadora na Resposta do Sensor

A figura 4.4 mostra a influência do pH da solução transportadora na resposta do sensor, para a injeção de 160 μ L de uma solução de borato 100 μ mol/L.

Figura 4.4. Resposta do sensor em função do pH da solução transportadora para injeções de 160 μL de solução de borato 100 $\mu\text{mol/L}$.

A faixa de pH compreendida entre 7,5 e 9,0 é a mais adequada para detecção do boro, devido à boa sensibilidade alcançada e a menor influência do pH sobre a mesma. O pH 8,5 foi escolhido por proporcionar retenção máxima do boro, linha base estável e por não danificar o filme. Entretanto, para esse pH a solução de EDTA tem uma pequena capacidade tamponante, pois o pK_a mais próximo é 6,2. No entanto, para os experimentos realizados, a solução de EDTA foi bastante útil.

4.2.2.3 Influência da Vazão da Solução Transportadora na Resposta do Sensor

A figura 4.5 mostra a dependência da resposta do sensor com a vazão da solução transportadora.

Figura 4.5. Resposta do sensor em função da vazão da solução transportadora para injeção de 160 μL de solução de borato 100 $\mu\text{mol/L}$.

Como pode ser observado, à medida em que a vazão da solução transportadora diminui e, conseqüentemente, aumenta-se o tempo de residência da solução de borato na cela, ocorre um aumento na variação da *fosc*. Isso indica que apenas uma parte do boro contido na solução injetada é retida no filme e a extensão da retenção depende de quanto tempo a solução permanece em contato com o filme. Vazões muito baixas acarretam aumento no tempo de resposta e, dessa forma, uma vazão de 1,1 mL/min foi escolhida como um compromisso entre sensibilidade e frequência de amostragem.

4.2.2.4 Linearidade e Sensibilidade do Sensor

A figura 4.6 mostra curvas analíticas obtidas para volumes injetados de 160 e 1000 μL de solução de borato. Para o volume de amostra de 160 μL foi obtido um coeficiente de correlação de 0,99996 ($n=8$) para concentrações até 600 $\mu\text{mol/L}$. A sensibilidade foi de 1,67 Hz/($\mu\text{mol/L}$) e o limite de detecção (sinal igual a 3 desvios padrão da linha base) de 2 $\mu\text{mol/L}$. Para o volume de amostra de 1000 μL foi obtido um coeficiente de correlação de 0,9997 ($n=5$) para concentrações até 80 $\mu\text{mol/L}$. A sensibilidade foi de 10,7 Hz/($\mu\text{mol/L}$) e o limite de detecção de 0,3 $\mu\text{mol/L}$. Em

ambos os casos é possível detectar até 3 ng de boro, considerando um desvio padrão da linha base de 1 Hz.

Figura 4.6. Curvas analíticas para boro obtidas com volumes injetados de 160 μL (quadrado) e 1000 μL (círculo) de solução de borato.

Observou-se uma semelhança entre as razões das sensibilidades (6,4) e dos volumes (6,3) das respectivas alças de amostragem utilizadas na obtenção das curvas analíticas. Diante dessa constatação, decidiu-se avaliar a variação de frequência para vários volumes injetados de uma solução 10 μmol/L em borato. A curva obtida nesse experimento é mostrada na figura 4.7.

Figura 4.7. Influência do volume da alça de amostragem na resposta do sensor para injeções de solução de borato $10 \mu\text{mol/L}$.

Nota-se que a variação de frequência é linear em função do volume injetado de solução de borato, indicando que o sensor é sensível à quantidade de boro presente nesse volume. Embora não tenha sido avaliado, essa linearidade deve ser finita, ou seja, para volumes muito elevados da alça de amostragem, a linearidade deve ser comprometida. Porém, para a faixa de volume avaliado, o sensor demonstra não ser afetado pela dispersão da amostra. Além disso, apresenta uma característica de retenção do analito, uma vez que o boro é retido no filme, à medida em que a solução injetada passa pela cela. Essa característica permite alcançar limites de detecção bastante baixos, simplesmente aumentando-se o volume de amostra injetado.

4.2.2.5 Comparação de Sensibilidade entre o Sensor Não-Gravimétrico para Boro e um Hipotético Sensor Gravimétrico

Com a finalidade de comparar a diferença de sensibilidade entre o sensor em questão (não-gravimétrico) e um hipotético sensor gravimétrico, foi calculado, por meio da equação de Sauerbrey, a variação de frequência esperada para uma resposta puramente gravimétrica do sensor. Foi levado em conta que todo o boro ($\sim 0,17 \mu\text{g}$), presente em $160 \mu\text{L}$ de uma solução de borato $100 \mu\text{mol/L}$, fosse retido em uma das

superfícies do PQC, através da formação de complexos BL ou BL₂ com grupos NG do filme PECNG, como mostra as equações da figura 4.8.

Figura 4.8. Reações de formação de complexos BL e BL₂ entre boro e grupos NG, presentes no filme PECNG.

Para os cálculos, foi adotada a frequência de oscilação nominal do PQC de 5,000 MHz e a área do filme sensor de 1 cm². De acordo com a equação de Sauerbrey, o sensor gravimétrico causaria um deslocamento de *f_{osc}* de -19 e -3 Hz para os complexos BL e BL₂, respectivamente.

Para a mesma solução e volume injetados sob menor vazão avaliada (0,5 mL/min, figura 4.5), o sensor não-gravimétrico apresentou resposta de +195 Hz. Considerando que nem todo o boro contido nessa solução foi retido pelo filme sensor, pode-se concluir que a sensibilidade do sensor não-gravimétrico seria, na pior das hipóteses, 10 vezes maior do que a de um sensor puramente gravimétrico.

4.2.2.6. Efeito de Concomitantes

O efeito de vários cátions metálicos (Cu²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺) na concentração de 1 mmol/L, foi avaliado, entretanto, não se observou qualquer variação de resposta do sensor. Certamente, a utilização de EDTA na solução transportadora inibe a interferência dessas espécies. O sensor também não foi influenciado pela presença dos ânions HPO₄²⁻, SiO₃²⁻, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, CO₃²⁻, VO₃⁻, Sb(OH)₆⁻, AsO₄³⁻, AsO₃³⁻, SeO₃²⁻, SeO₄²⁻, na

concentração de 1 mmol/L. O ânion SnO_4^{2-} apresentou pequena interferência, uma vez que a sensibilidade do sensor para essa espécie foi de apenas 0,008 Hz/($\mu\text{mol/L}$) para injeções de 160 μL , o que corresponde a 1/200 da sensibilidade para o boro. Os ânions MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} apresentaram um sinal transiente como mostra a figura 4.9.

Figura 4.9. Resposta do sensor para injeções de 160 μL de uma solução contendo borato (50 $\mu\text{mol/L}$) e tungstato (1 mmol/L). As marcas **S** e **M** indicam o momento da entrada da amostra dentro da cela e da solução de limpeza (manitol 1 mol/L), respectivamente. As variações de frequência **B** e **A** são atribuídas ao borato e borato+tungstato, respectivamente. Solução transportadora (EDTA 50 mmol/L pH 8,5) sob vazão de 1,1 mL/min.

Como é possível observar, a sensibilidade para o tungstato é pequena quando comparada com o boro e, além disso, a variação da *fosc* para o íon interferente seria facilmente distinguida da resposta para o boro.

Os polióis NG, catecol, manitol, frutose e etileno glicol, na concentração de 1 mmol/L, em uma solução contendo borato (100 $\mu\text{mol/L}$), foram avaliados quanto à capacidade de competir com o filme PECNG, pelo boro. Apenas NG, frutose e catecol provocaram redução de variação da *fosc* de 42, 12 e 14 %, respectivamente,

indicando a necessidade de tratamento prévio de amostras que contenham altas concentrações desses polióis.

Entre as espécies inorgânicas avaliadas apenas o íon Ge(OH)_6^{2-} (germanato) apresentou significativa interferência, com sensibilidade e característica de resposta (retenção no filme sensor) muito parecidas ao boro. Dentre os vários compostos avaliados para a eliminação dessa interferência (vide seção 4.1.4), as espécies molibdato, hidroxilamina, uréia, tiouréia e etilenoglicol não provocaram qualquer efeito na resposta para boro ou germânio. Por outro lado, a presença de catecol reduziu a resposta do sensor para ambos os analitos. O álcool polivinílico adsorvia na superfície do cristal, causando uma diminuição de f_{osc} . A sílica gel modificada com TMSPT mostrou ser capaz de reter seletivamente o germânio, porém o processo é muito lento, necessitando de várias horas para uma extração quantitativa. Para baixas concentrações de germânio esse tempo pode alcançar até 24 h.

Apenas a adição de sulfeto de amônio (1 mmol/L) eliminou de maneira rápida e eficiente a interferência do germânio (50 $\mu\text{mol/L}$). Entretanto, não foi realizado um estudo para avaliar a razão ótima entre as concentrações do mascarante e do germânio.

4.2.3 Avaliação do Sensor para Detecção de Germânio

O PQC recoberto com PECNG apresentou resposta tão significativa para germânio, que se decidiu avaliar também o sensor para a detecção dessa espécie. A figura 4.10 mostra a variação de frequência para injeções de 160 μL de solução de germanato 100 $\mu\text{mol/L}$. A resposta do sensor é praticamente idêntica à observada para o boro, ou seja, com deslocamento positivo da f_{osc} e necessidade de solução de limpeza para remoção do analito.

Figura 4.10. Injeção de 160 μL de solução de germanato 100 $\mu\text{mol/L}$ seguida da injeção de solução de manitol 1 mol/L. Vazão da solução transportadora (EDTA 50 mmol/L pH 8,0) de 1,1 mL/min.

Por meio dos espectros de impedância da cela, mostrados na figura 4.11, os quais foram obtidos da mesma maneira daqueles para boro (figura 4.3), nota-se que o mecanismo de resposta não-gravimétrico também é predominante. Baseando-se apenas nesses espectros não é possível afirmar para qual analito (boro ou germânio) o efeito não-gravimétrico é mais pronunciado, pois foram utilizados cristais diferentes, empregando filmes com distintos tempos de uso, o que acarreta diferença de resposta. Entretanto, sabe-se que o germânio forma complexos tridentados com polióis, ao passo que o boro coordena-se com no máximo dois ligantes e, dessa forma, seria esperado que o germânio apresentasse um maior poder de reticulação do filme de recobrimento. Porém, a massa atômica do germânio é cerca de sete vezes (72,6 g/mol) maior que a do boro (10,8 g/mol). Assim, acredita-se que a combinação dos efeitos gravimétricos e não-gravimétricos para boro e germânio seja parecida, o que faz com que a sensibilidade do sensor seja semelhante para ambos os analitos.

Figura 4.11. Espectros do módulo (a) e do ângulo de fase (b) da impedância da cela de detecção preenchida com solução transportadora (linha sólida) e com solução transportadora contendo germanato 1 mmol/L (linha tracejada).

Foi verificado que a influência do pH da solução transportadora é um pouco diferente para o germânio, como mostra a figura 4.12.

Figura 4.12. Influência do pH da solução transportadora na resposta do sensor para injeções de 160 μL de solução de germanato 100 $\mu\text{mol/L}$.

Nesse caso, há um pH ótimo em torno de 8,0, ao passo que, para o boro a sensibilidade é praticamente constante na faixa de 7,5 a 9,0 (veja figura 4.4).

A figura 4.13 mostra que, assim como ocorre com o boro, a resposta do sensor aumenta linearmente com o volume de solução injetada, demonstrando sua dependência com a quantidade de germânio presente no volume injetado.

Figura 4.13. Influência do volume da alça de amostragem na resposta do sensor para injeções de solução de germanato 10 $\mu\text{mol/L}$.

O efeito da vazão da solução transportadora sobre a resposta do sensor para germânio é similar ao observado para boro (figura 4.14).

Figura 4.14. Influência da vazão da solução transportadora na resposta do sensor para injeções de 160 μL de solução de germanato 100 $\mu\text{mol/L}$.

A figura 4.15a mostra uma curva analítica para germânio de 0 a 1200 $\mu\text{mol/L}$ e a 4.15b apresenta a região dessa curva até 100 $\mu\text{mol/L}$.

Figura 4.15. Curva analítica para injeções de 160 μL de solução de germanato.

O coeficiente de correlação obtido foi de 0,998 ($n=9$) para concentrações até 400 $\mu\text{mol/L}$ e 0,9997 ($n=7$) até 100 $\mu\text{mol/L}$. A sensibilidade foi de 1,29 $\text{Hz}/(\mu\text{mol/L})$ e o limite de detecção de 2 $\mu\text{mol/L}$. Tais resultados são semelhantes aos obtidos para o boro, embora a faixa linear seja um pouco menor para o germânio.

Diante de um comportamento tão parecido para boro e germânio, o sensor pode ser considerado adequado para ambos os analitos. Seria possível até uma determinação desses analitos em uma mesma amostra, através da adição de sulfeto, o qual suprimiria a resposta do germânio e por diferença seria possível quantificá-lo.

4.3 Conclusões Parciais

O filme PECNG possui uma ótima aderência sobre a superfície do PQC, além de ser fisicamente e quimicamente estável, permitindo o seu uso como filme sensor durante vários meses, sem perda de desempenho. Além disso, o filme é facilmente renovável, graças à configuração de eletrodos separados, utilizada na cela de detecção do sensor.

Os estudos com espectroscopia de impedância mostraram que o sensor apresenta um mecanismo de resposta não-gravimétrico para boro e germânio. Isso se deve ao aumento de rigidez do filme PECNG sobre o PQC, causado pela reticulação do polímero, quando os analitos são complexados pelos grupos NG. Esse mecanismo é interessante para espécies leves como o boro, uma vez que a massa do analito não influencia de maneira relevante a sensibilidade do sensor.

A capacidade do sensor em reter o analito pode ser explorada para diminuir o limite de detecção do método FIA, através do aumento do volume injetado de amostra. Além da ótima sensibilidade e linearidade, a qual é comparável aos métodos espectrofotométricos e fluorimétricos, o sensor para boro é pouco afetado por interferentes. A presença de EDTA na solução tampão é responsável pela eliminação da interferência dos cátions metálicos. A adição de sulfeto à amostra a ser analisada, permite a eliminação da interferência do germânio, além da determinação indireta do mesmo. Já para amostras contendo grandes quantidades de polióis, é necessário um tratamento prévio para eliminá-los.

CAPÍTULO 5

CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DO EQUIPAMENTO AUTOMATIZADO DE ANÁLISE EM FLUXO

Em razão dos resultados obtidos na avaliação do PQC recoberto com filme PECNG, como sensor para detecção de boro e germânio em sistema FIA, decidiu-se construir um equipamento dedicado a esse tipo de análise, o qual será designado pela sigla EAAF. Assim, neste capítulo serão descritos e discutidos a construção e alguns resultados da avaliação desse sistema.

5.1 Descrição do EAAF

A figura 5.1 mostra um diagrama de blocos do EAAF.

Figura 5.1. Diagrama de Blocos do EAAF. (MAVS) módulo de acionamento das válvulas solenóides; (CAV1 e CAV2) circuitos de acionamento das válvulas solenóides V1 e V2; (D/A e A/D) conversores digital/analógico e analógico/digital; (CCT) circuito de controle de temperatura; (VT) ventoinha; (R) resistor de aquecimento.

Em resumo, esse equipamento possui um sistema de termostatização das soluções e do ambiente, onde se encontra a cela de detecção. Além disso, possui um sistema automatizado de injeção e bombeamento de solução entre outros recursos. A seguir, serão descritos com detalhes os principais componentes e atributos desse equipamento.

5.1.1 Gabinete

Como pode ser observado na figura 5.2, com exceção dos reservatórios de soluções e do microcomputador (onde se encontra a placa de interface), as partes integrantes do equipamento foram confinadas em um gabinete de 41,5 cm de largura, 40,5 cm de comprimento e 33,0 cm de altura. Uma chapa espessa (15 mm) de polipropileno constitui a base do gabinete, enquanto uma parede de PVC de 7 mm de espessura divide o equipamento em dois compartimentos. Um deles localiza-se na parte frontal e possui paredes em acrílico, pelas quais pode-se observar o duto de termostatização, a cela de detecção, as válvulas solenóides, a parte propulsora de solução da bomba peristáltica e toda a tubulação envolvida no transporte de soluções. Evitou-se colocar toda a bomba peristáltica dentro desse compartimento, devido à grande dimensão e alta dissipação térmica desse dispositivo. O compartimento possui uma porta de acrílico, a qual permite um fácil acesso a esse espaço. O outro compartimento, cujas paredes são de PVC, localiza-se na parte anterior do equipamento e abriga as fontes de alimentação, o módulo de acionamento das válvulas solenóides e a parte traseira da bomba peristáltica.

Cantoneiras de alumínio em forma de “L” foram utilizadas para fixação das paredes laterais e central, além de proporcionarem sustentação mecânica à montagem.

Figura 5.2. Fotos do EAAF.

5.1.2 Sistema de Análises em Fluxo

A figura 5.3 mostra o esquema do sistema de análises em fluxo do EAAF.

Figura 5.3. Diagrama esquemático do sistema de análises em fluxo do EAAF: (a) bobina 1; (b) solução transportadora; (c) bobina 2; (d) solução de limpeza; (e) solução tampão; (f) válvulas solenóides; (g) bobina 3; (h) solução amostra; (i) bomba peristáltica; (j) confluência; (k) bobina 4; (l) cela de detecção; (m) descarte; (n) circuito oscilador; (o) microcomputador contendo placa de interface AT-MIO-16XE-50.

O EAAF possui duas linhas de bombeamento de solução, enquanto o sistema FIA apresentado no capítulo 4 possuía apenas uma. Assim, são bombeadas, simultaneamente e com a mesma vazão, uma solução tampão e uma outra solução (transportadora, de limpeza ou a amostra), a qual é selecionada pelo acionamento das válvulas solenóides. As duas soluções confluem e passam pela bobina 4, que promove a mistura, antes que a zona de amostra alcance a cela de detecção. A solução transportadora deve possuir características físico-químicas (pH, condutividade, força iônica, viscosidade, densidade) semelhantes à solução amostra, para evitar grandes perturbações da *fosc*, quando essas soluções são intercambiadas.

Com exceção da amostra, todas as outras soluções passam por bobinas, as quais têm a função de auxiliar no processo de termostatização dessas soluções. As bobinas são compostas por aproximadamente 2,5 m de tubos de polietileno

(d.i. 0,9 mm) enrolados em canos de cobre com comprimento e diâmetro externo de 70 e 15 mm, respectivamente. A justificativa para o uso do cobre como base para essas bobinas é que esse material possui alta condutividade térmica. Tais bobinas são acondicionadas em um duto de termostatização, o qual será descrito posteriormente. A amostra não passa por bobina de termostatização, uma vez que isso aumentaria o volume mínimo dessa solução, necessário para a injeção. Além disso, durante a troca das amostras, um volume elevado dessas soluções seria injetado, o que também demandaria o uso de grandes volumes de solução de limpeza, para remoção dos analitos (boro e/ou germânio) no filme sensor. Entretanto, foi constatado que a ausência dessa bobina não afeta significativamente a temperatura da solução, que chega à cela de detecção. Isso se deve às trocas de calor que ocorrem durante a mistura das soluções amostra e tampão (termostatizada) e, principalmente, quando essa mistura passa pela bobina 4 (veja figura 5.3), trocando calor com o ar termostatizado, do interior do gabinete.

O volume injetado das soluções de limpeza e amostra é controlado pelo tempo de injeção e vazão utilizados, que são controlados via software. A título de comparação, no sistema FIA anterior o volume injetado dessas soluções era variado apenas se fossem manualmente trocadas as alças de amostragem do injetor.

5.1.3 Duto de Termostatização

Foi desenvolvido um dispositivo denominado duto de termostatização, o qual tem a finalidade de termostatar as soluções, que adentram o sistema FIA, e o compartimento que acomoda a cela de detecção. A figura 5.4 mostra a foto desse dispositivo e indica seus principais componentes.

Figura 5.4. Foto do duto de termostatização do EAAF.

A estrutura do dispositivo foi construída em PVC e na parte frontal há uma tampa de acrílico, a qual possibilita a visualização do conteúdo interno do duto.

A bobina 4 (vide figura 5.3) foi fixada na entrada de ar do duto para que a solução que passa por essa bobina fosse mais eficientemente termostatizada, antes de percorrer a cela de detecção.

As bobinas, por onde passam as soluções tampão, transportadora e de limpeza, são fixadas na parte inferior do duto em uma grade fina de alumínio, a qual contém orifícios com diâmetros de 2 mm. Uma ventoinha (12 V) proporciona a circulação do

ar no sentido da parte inferior para a superior do duto. Assim, o ar atravessa a grade de alumínio e troca calor com os tubos de polietileno e de cobre, que constituem as bobinas. Finalmente, o ar deixa o duto pela parte superior, através de um conjunto de dissipadores de alumínio, os quais têm a função de aumentar a capacidade térmica do sistema. Esse ar troca calor com o compartimento, onde se encontra a cela de detecção, e volta ao duto de termostatização.

O circuito de controle de temperatura, também localizado no duto de termostatização, foi adaptado a partir daquele projetado para um equipamento de eletroforese capilar, desenvolvido pelo Dr. José Alberto Fracassi da Silva⁽¹³²⁾. A figura 5.5 mostra o esquema elétrico desse circuito.

Figura 5.5. Esquema elétrico do circuito de controle de temperatura do duto de termostatização.

A soma da tensão de referência, ajustada pelo resistor variável (trimpot) de 1 kΩ, e a tensão presente na saída do sensor de temperatura LM 35 (National Instruments-USA) é aplicada à entrada de um amplificador logarítmico, que utiliza um dos amplificadores operacionais do TL 084. A saída desse amplificador alimenta a base do transistor de potência TIP 122, de modo a controlar a corrente entre coletor e emissor. Dessa forma, a potência dissipada no resistor de

carga RL (resistência de chuveiro doméstico) é dependente da diferença entre as temperaturas do duto e da qual se quer termostatar. Algumas alterações foram realizadas nesse circuito em relação ao original, visando sua adaptação ao EAAF: 1) a eliminação de um resistor de $0,5\ \Omega$ entre o coletor do transistor TIP 122 e o terra, para aumentar a corrente máxima e, conseqüentemente, a potência máxima dissipada no resistor RL, uma vez que havia a necessidade de uma maior demanda de potência em relação ao equipamento de eletroforese capilar, para o qual o circuito original fora projetado; 2) a utilização de dois (ao invés de um) diodos 1N914, associados em série, no amplificador logarítmico, para aumentar sua constante de proporcionalidade, de modo a tornar o circuito mais sensível às variações de temperatura. Essa nova configuração permite um controle da temperatura interna do gabinete na faixa de 20 a 40°C.

Como o sistema de termostatização apenas aquece o ar que circula pelo duto, a temperatura do ambiente externo ao equipamento necessita estar entre 5 e 10 graus abaixo da temperatura a ser termostatizada internamente. Em dias muito quentes, era utilizado o equipamento de ar condicionado da sala onde se encontrava o EAAF.

5.1.4 Circuito Eletrônico de Acionamento das Válvulas Solenóides

Para acionamento das válvulas solenóides, foi utilizado o circuito esquematizado na figura 5.6, o qual foi proposto por Fracassi da Silva e do Lago⁽¹³⁴⁾. Esse circuito tem como principal componente o DRV 103 (Texas Instruments–EUA), o qual foi projetado especificamente para este tipo de aplicação. Na configuração mostrada na figura, a presença externa de um sinal TTL (2,5-5 V) faz com que o circuito aplique 12 V contínuos na válvula solenóide (RL) durante 110 ms. Após esse período, essa tensão é mantida em 4,2 V. Assim, uma tensão mais elevada é aplicada apenas para o acionamento inicial da válvula, quando há necessidade de maior potência. Para a manutenção do acionamento, cerca de um terço da tensão inicial é suficiente. Isso é vantajoso, porque reduz a potência dissipada pelo circuito, em comparação aos 12 V continuamente aplicados.

Figura 5.6. Esquema elétrico do circuito para acionamento das válvulas solenóides.

5.1.5 Cella de Detecção e Circuito Oscilador

A cela de detecção e o circuito oscilador foram os mesmos empregados anteriormente. Entretanto, uma blindagem mais eficiente do conjunto foi implementada, através do seu acomodamento em uma caixa de alumínio eletricamente aterrada. Houve a preocupação com o aterramento de todo o sistema, para evitar interferências eletromagnéticas, provenientes das fontes de alimentação utilizadas ou do meio externo.

5.1.6 Fontes de Alimentação

A alimentação dos circuitos e dispositivos elétricos do duto de termostatização foi realizada por uma fonte de microcomputador com tensões de saída de +12 V, -12 V, +5 V e -5 V.

Uma outra fonte, montada no próprio laboratório, com tensões de saída de 5 V e 12 V foi empregada na alimentação do circuito oscilador do sensor e do circuito eletrônico de acionamento das válvulas solenóides.

5.1.7 Interface

O EAAF foi interfaceado a um microcomputador (processador AMD Athlon 850 MHz e 128 Mbytes de memória RAM), através de uma placa de interface AT-MIO-16XE-50 (National Instruments–USA). Essa placa possui 16 canais de entrada para conversão Analógico/Digital (A/D) de 16 bits e 2 canais para conversão Digital/Analógico (D/A) de 12 bits. Possui 8 canais de entrada e saída digitais, dois contadores de 24 bits e diversos outros recursos para controle remoto de eventos (triggers). Além disso, a placa vem acompanhada de softwares (drivers) que facilitam o acesso aos seus recursos, através de linguagens de programação comerciais, tais como Labview, Delphi, C++ e VisualBasic.

Os contadores desta placa foram utilizados para as medidas de frequência de oscilação, o que permitiu dispensar o freqüencímetro, utilizado no primeiro sistema FIA. As portas digitais foram usadas para o acionamento das válvulas solenóides e os canais do A/D para a medida de tensões de monitoramento do circuito de controle de temperatura. Um canal do D/A foi empregado no controle da velocidade de rotação da bomba peristáltica.

5.1.8 Programa de Aquisição de Dados e Controle do EAAF

Foi implementado um programa em Delphi 5.0 (Borland-USA) para a aquisição de dados (frequência de oscilação, tempo e temperatura), controle dos dispositivos do sistema FIA (acionamento de válvulas solenóides e controle de rotação da bomba peristáltica).

No software, foi implementada uma sub-rotina que faz medidas de frequências utilizando os contadores da placa de interface. Assim, o programa faz leituras de frequências de oscilação com resolução de 1 Hz a uma taxa de amostragem de aproximadamente 1 ponto a cada 1,2 s. Os dados de frequência e tempo são plotados em uma interface gráfica e podem ser armazenados em disco rígido na forma de arquivos texto, os quais são compatíveis com planilhas de tratamento de dados, tais como Microsoft Excel ou Microcal Origin. Simultaneamente à medida de frequência, o programa monitora e exhibe graficamente a temperatura do duto de termostatização

e os tempos de corrida do experimento, de injeção de amostra e de injeção de solução de limpeza. Um recurso muito útil do software é a programação de métodos de análise, que podem englobar várias injeções, tanto de amostra como de solução de limpeza, com duração e vazões pré-selecionadas.

A linguagem de programação Delphi, por trabalhar sobre plataforma Windows, apresenta recursos gráficos que tornam o novo programa muito mais amigável que o escrito em Pascal (plataforma DOS), do antigo sistema FIA. A figura 5.7 mostra a interface gráfica do programa e o código fonte do mesmo pode ser visualizado no apêndice C.

Figura 5.7. Interface gráfica do programa de aquisição de dados e controle do EAAF.

5.2 Avaliação do EAAF

O sistema de termostatização do EAAF mostrou-se muito eficiente, sendo capaz de termostatar soluções que estavam até 10 °C abaixo da temperatura de operação, mesmo quando grandes volumes de solução amostra (não termostatizada) eram injetados. Esse controle de temperatura era fundamental para evitar derivas da linha base (*fosc*), em decorrência da variação de densidade ou viscosidade das soluções.

A utilização de válvulas solenóides, no sistema de injeção de soluções, propicia uma maior praticidade, pois podem ser acionadas apenas por um “click” de mouse ou automaticamente. A configuração do sistema de fluxo utilizada permite que sejam feitas injeções de soluções de limpeza e amostra sem restrição de volume. Isso é interessante para o sensor, que emprega o PQC recoberto com filme PECNG, uma vez que o mesmo possui a capacidade de retenção dos analitos (boro e germânio). Assim, é possível fazer injeções de grandes volumes de amostra e aumentar a sensibilidade do método. A figura 5.8 mostra a resposta do sensor para a injeção de 70 mL de uma solução, cuja a concentração de boro era bastante baixa (0,5 $\mu\text{mol/L}$).

Figura 5.8. Resposta do sensor do EAAF para a injeção de 70 mL de uma solução de borato (0,5 $\mu\text{mol/L}$).

Porém, o surgimento de bolhas de ar no sistema pode provocar a perda de uma análise demorada, no caso de injeções de grandes volumes de amostra.

Através do software desenvolvido é permitida a programação de eventos que envolvam várias injeções de soluções (de amostra ou limpeza) em instantes predefinidos como mostra o fiagrama da figura 5.9. Isso garante uma maior versatilidade e repetibilidade dos experimentos, além de proporcionar grande comodidade a quem utiliza o equipamento.

Figura 5.9. Fiagrama obtido com o EAAF para várias injeções de 500 μL de solução de borato (100 $\mu\text{mol/L}$).

No entanto, outros recursos que poderiam ser implementados no software, como, por exemplo, a aferição e calibração automática da vazão da bomba peristáltica, detecção de variação de *fosc* pré-estabelecida ou indicação de entrada de bolhas de ar na cela de detecção, tornariam o equipamento ainda mais versátil.

CAPÍTULO 6

APLICAÇÕES DO EAAF NA DETERMINAÇÃO DE BORO EM AMOSTRAS DIVERSAS

Neste capítulo serão mostrados e discutidos resultados obtidos com a aplicação do equipamento EAAF, apresentado no capítulo anterior, na detecção de boro em amostras de águas minerais, sucos de uva, vinhos, vinagres, além de uma amostra certificada de água de rio.

6.1 Parte Experimental

6.1.1 Procedimento Experimental para Análise de Boro em Água Mineral e Amostra Certificada de Água de Rio

Nestas análises utilizou-se uma solução tampão contendo 80 mmol/L em NH_4Cl , 20 mmol/L em EDTA e NH_4OH suficiente para ajustar o pH em 9,0. Empregou-se água desionizada no reservatório destinado à solução transportadora, uma vez que nessa situação não se observaram grandes perturbações no detector, quando água mineral era injetada. Como solução de limpeza, utilizou-se manitol (1 mol/L) em água desionizada. Todas as soluções foram bombeadas sob vazão de 1 mL/min e a temperatura de termostatização do EAAF foi de 32 °C.

Foram analisadas 6 amostras comerciais de água mineral engarrafadas por diferentes empresas. Inicialmente, foram injetados cerca de 20 mL de cada amostra para estimar o teor de boro. Para as amostras, cuja concentração de boro era inferior ou muito próxima ao limite de quantificação do método, foi realizada uma pré-concentração do analito. Isso foi obtido por meio do uso de uma coluna, construída com um tubo de seringa (comumente utilizada para aplicação de insulina), contendo cerca de 750 mg de resina Amberlite IRA-743 (Aldrich-USA).

A pré-concentração consistia em passar pela coluna 100 mL da água mineral, sob vazão de 1 mL/min. O bombeamento da amostra era proporcionado por uma bomba peristáltica, devido à maior facilidade em controlar a vazão, entretanto, poderia ser obtido por gravidade. Depois, era realizada a eluição do boro retido na coluna, por uma solução de HCl (0,5 mol/L), sob vazão de 85 $\mu\text{L}/\text{min}$, até que se obtivessem cerca de 5 mL de solução eluída. Em seguida, o pH dessa solução era ajustado para 7 com solução de NaOH (3 mol/L) e o volume completado a 10 mL com água desionizada. Dessa forma, a concentração de boro na solução final era 10 vezes maior que na amostra original. No caso das amostras pré-concentradas, a solução transportadora era composta de NaCl (0,25 mol/L), a qual também era empregada no preparo das soluções padrão. Tanto para as amostras sem pré-concentração, como para as pré-concentradas, o volume injetado das soluções amostra e padrão foi de 3 mL.

No caso da amostra certificada de água de rio SRN 1640 (NIST - USA), foram pipetados 5 mL da mesma e o pH foi ajustado em torno de 7 com solução de NaOH (1 mol/L), pois essa amostra havia sido preservada com ácido nítrico (0,5 mol/L). Finalmente, o volume da solução foi completado a 25 mL em um balão volumétrico. As condições experimentais, para a análise dessa amostra, foram idênticas às adotadas para as águas minerais, exceto a solução transportadora (NaNO_3 0,1 mol/L) e o volume de amostra injetado (2 mL).

Para todas as amostras foi avaliada a presença de germânio, por meio da adição de sulfeto de amônio (1 mmol/L) e posterior verificação da redução de resposta do sensor.

6.1.2 Procedimento Experimental para Análise de Boro em Produtos Derivados de Uva

O boro é um micronutriente essencial para o crescimento de plantas, devido ao seu papel estrutural na parede celular^(112,114). Os níveis de boro nas plantas variam de acordo com o tipo de vegetal, solo empregado, adubação e irrigação. Os frutos, como parte integrante das plantas, também contêm boro. Diante desses fatos, decidiu-se avaliar o método para determinação dessa espécie em produtos derivados de uva. Assim, foram analisadas amostras comerciais de sucos concentrados de uva, vinho chileno e vinagre aceto balsâmico.

Ao contrário das águas minerais, essas amostras contêm um alto teor de carboidratos, os quais formam complexos com o boro e, dessa forma, competem com o filme sensor (PECNG) do detector. Além disso, pode haver a presença de outras moléculas orgânicas que adsorvem na superfície do PQC, causando um erro na detecção. Dessa forma, houve a necessidade de uma destruição da matéria orgânica presente nas amostras, antes da realização das análises no EAAF. Essa decomposição poderia ser realizada na presença de um forte agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio ou ácido nítrico em meio ácido. No entanto, o boro forma espécies voláteis (BCl_3 e BF_3) em meio ácido e pode haver perda do analito durante o processo de aquecimento da amostra. Para evitar esse inconveniente, decidiu-se utilizar

peróxido de hidrogênio em meio básico, uma vez que nessa condição de pH os complexos entre boro e polióis são hidrolisados e o analito liberado é convertido em borato ($\text{B}(\text{OH})_4^-$), que não é volátil. Outra vantagem de se utilizar o peróxido de hidrogênio é a facilidade de eliminação do seu excesso por aquecimento. Esse procedimento é necessário, pois a presença de grandes quantidades de oxidante na amostra pode danificar o filme sensor. Esse método de digestão de amostra já foi empregado com sucesso para determinação de boro por ES-MS em amostras de solo e plantas, pela Dr.^a Maria Carolina Blassioli Moraes⁽¹¹⁸⁾.

O procedimento de digestão das amostras consistia em pipetar duas alíquotas de 5 mL de cada amostra e transferir para copos de polipropileno. Evitou-se utilizar copos de vidro borosilicato, devido à presença de boro na composição desses materiais. A seguir, a uma das alíquotas de cada amostra era adicionada uma massa de 54 μg de boro na forma de borato. Esse procedimento tinha a função de avaliar uma possível perda de boro durante o tratamento da amostra. Na seqüência, eram adicionados 16 mL de solução de NaOH 3 mol/L e 16 mL de H_2O_2 30 % (v/v). A solução de peróxido era adicionada lentamente para evitar a ebulição da mistura. Então, as amostras eram mantidas sob aquecimento em banho-maria (90 °C) até que o volume fosse reduzido à metade, para eliminação do peróxido não consumido. Finalmente, o pH das soluções era ajustado a 7,0 com ácido acético glacial e o volume completado a 50 mL em um balão volumétrico.

Eram também preparadas soluções branco, em que a amostra era substituída por água desionizada.

As condições de análise foram as mesmas empregadas para as águas minerais, exceto que a solução transportadora era composta por acetato de sódio (NaOAc) 0,5 mol/L (também empregada no preparo das soluções padrão) e o volume injetado das soluções amostra e padrão foi de 0,5 mL.

Avaliou-se a eficiência do procedimento de preparo de amostra, através de testes de recuperação de boro adicionado (2,2 μg) em alíquotas de 10 mL de cada amostra tratada (exceto para aquelas em o boro fora adicionado antes do tratamento).

Do mesmo modo que foi realizado com as amostras de água, também foi avaliada a presença de germânio nas amostras.

6.2 Resultados e Discussões

6.2.1 Boro em Água Mineral

Como esperado, as concentrações de boro encontradas nas amostras de água mineral foram bastante baixas ($\mu\text{g/L}$) e compatíveis com as relatadas na literatura⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾. Os resultados das análises são mostrados na tabela 6.1.

Tabela 6.1. Resultados da Análise de boro em água mineral (média e desvio padrão para 2 medidas).

Amostra	[B] encontrada ($\mu\text{g/L}$)
1	$45,0 \pm 1,5$
2	$13,2 \pm 1,1$
3	$3,25 \pm 0,08$
4	$1,71 \pm 0,16$
5	$2,32 \pm 0,08$
6	$2,04 \pm 0,03$

Para a amostra 1 não houve necessidade de pré-concentração, uma vez que a concentração de boro presente era maior que o limite de quantificação do método ($\sim 10 \mu\text{g/L}$ para 3 mL injetados).

A concentração de boro encontrada na amostra certificada ($309 \pm 6 \mu\text{g/L}$ – 5 replicatas) é estatisticamente concordante (teste t – 95% de confiança) com o valor certificado pelo NIST ($301,1 \pm 6,1 \mu\text{g/L}$), o que demonstra uma boa exatidão do método. Vale a pena lembrar que não houve qualquer tratamento prévio dessa amostra (destruição de matéria orgânica ou extração do boro), indicando que o método é realmente seletivo.

Não foi observada redução na resposta do sensor, quando sulfeto de amônio foi adicionado às amostras. Isso era esperado, pois a quantidade de germânio geralmente encontrada nestas amostras⁽¹³⁸⁻¹⁴⁰⁾ está em níveis extremamente baixos (ng/L).

6.2.2 Boro em Produtos Derivados de Uva

A figura 6.1 mostra a resposta do sensor para injeções da amostra do suco de uva 2 depois do processo de digestão, após adição de boro ($20\ \mu\text{mol/L}$) e para uma solução padrão de borato ($20\ \mu\text{mol/L}$).

Figura 6.1. Resposta do sensor para injeções de 0,5 mL de amostra do suco de uva 2 depois do processo de digestão e adição de boro ($20\ \mu\text{mol/L}$) e para uma solução padrão de borato ($20\ \mu\text{mol/L}$). As marcas A e M representam a chegada da amostra e da solução de limpeza (manitol 1 mol/L), respectivamente.

Como pode ser observado nessa figura, quando a solução (amostra de suco + tampão) alcança a cela de detecção, inicialmente há um comportamento transiente (pico negativo) da frequência de oscilação (f_{osc}). Isso ocorre devido a uma diferença de condutividade entre as soluções amostra e transportadora (NaOAc $0,5\ \text{mol/L}$). Para a solução padrão não se observa esse comportamento, uma vez que

esta foi preparada empregando-se a própria solução transportadora na diluição da solução estoque de borato. No entanto, foi comprovado que, em pequenas proporções, essas diferenças de propriedades físico-químicas entre as soluções mencionadas, não afetam a resposta do sensor.

A tabela 6.2 mostra os resultados dos testes de recuperação do boro adicionado antes e após o processo de digestão das amostras derivadas de uva.

Tabela 6.2. Resultados dos testes de recuperação do boro adicionado antes e após o processo de digestão das amostras derivadas de uva.

Amostra	Recuperação do B	Recuperação do B
	adicionado (54 µg) antes da digestão (%)	adicionado (2,2 µg) após a digestão (%)
Suco de uva 1	95	95
Suco de uva 2	97	95
Vinagre	98	96
Vinho Chileno	95	97

Pode-se constatar que praticamente não houve perda de boro durante o processo de digestão, bem como todo o boro adicionado após o tratamento foi recuperado, indicando que o método de digestão foi eficiente.

As concentrações de boro encontradas nas amostras são mostradas na tabela 6.3.

Tabela 6.3. Resultados das determinações de boro em produtos derivados de uva (média e desvio padrão de 3 medidas).

Amostra	[B] encontrada / mg/L
Suco de uva 1	2,06 ± 0,19
Suco de uva 2	2,23 ± 0,10
Vinagre	6,21 ± 0,19
Vinho Chileno	5,5 ± 0,2

Como era esperado, foram elevados os teores de boro encontrados nessas amostras. As diluições das amostras por um fator de 10 e o volume injetado das mesmas (0,5 mL) permitiram utilizar a faixa linear de resposta do sensor, para essas análises.

Assim como foi verificado com as amostras de água, não foi observada a presença de germânio em quantidade quantificável nas amostras.

6.3 Conclusões Parciais

O método para determinação de boro, empregando o equipamento EAAF, demonstrou ser sensível e seletivo, tanto para matrizes simples (água mineral), assim como para as mais complexas (suco de uva, vinagre e vinho). Entretanto, para as últimas houve a necessidade de destruição de matéria orgânica, devido ao alto teor de carboidratos. Em decorrência dessas aplicações terem sido realizadas na fase final do trabalho, não houve tempo hábil para uma comparação com outros métodos (espectrofotométrico, fluorimétrico, ICP-OES, etc.). Entretanto, a boa concordância entre as concentrações encontrada e certificada de boro, para a amostra NIST de água de rio, juntamente com a recuperação do boro adicionado às outras amostras, serve como indício da exatidão do método. A precisão do método para a amostra certificada (2 % - 5 repetições) pode ser considerada boa, uma vez que a resolução das medidas de frequência era de 1 Hz e procurou-se não obter variações de frequências superiores a 120 Hz, para evitar a necessidade de injeção de grandes volumes de solução limpeza, o que tornaria as análises bastante lentas.

A frequência de amostragem do método depende dos volumes injetados das soluções de amostra e de limpeza, que, por sua vez, são dependentes da concentração de boro presente na amostra. Por exemplo, pode-se fazer 10 determinações/h para injeções de 0,5 e 3 mL de soluções amostra e de manitol 1 mol/L, respectivamente. Certamente, a necessidade de injeção de solução de limpeza é a grande responsável pela menor frequência de amostragem, se comparada à detecção com sinais transientes. Por outro lado, essa característica do sensor em reter o boro, permite a

obtenção de baixos limites de detecção, por meio do aumento do volume injetado de amostra.

Para evitar a injeção de grandes volumes de amostra e, conseqüentemente, aumentar a frequência de amostragem, pode-se fazer uma pré-concentração das amostras, como foi realizada com as águas minerais, por meio do uso resina IRA-743.

Embora o sensor seja sensível a germânio, essa espécie está presente em concentrações muito baixas nas amostras avaliadas e, por isso, não foi possível quantificá-lo.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

A utilização de PQC's para fins analíticos continua sendo uma área de pesquisa de bastante interesse e muito explorada, devido em grande parte às possíveis modificações superficiais desses cristais, em busca de sensibilidade e seletividade. A configuração ESPQC vem de encontro a essa característica, uma vez que sem os eletrodos na superfície do PQC, a mesma se encontra livre para a realização de reações de silanização. Por outro lado, como ficou evidenciado neste trabalho, as frequências de ressonância dessa configuração são mais afetadas pelas variações de condutividade e permissividade da solução em contato com o PQC.

Diferentemente do que se observa na maioria dos trabalhos envolvendo o desenvolvimento de sensores piezelétricos, neste trabalho foi despendido um tempo razoável nos estudos de caracterização da cela de detecção, no que se refere ao comportamento das suas frequências características (f_{osc} , f_{rs} e f_{rp}) frente às

variações de propriedades físico-químicas (condutividade, permissividade, densidade e viscosidade) das soluções que percorrem essa cela. Dentre as várias informações obtidas nesses estudos, pode-se destacar o fato de que a f_{rp} é menos afetada pela variação de condutividade e permissividade da solução, enquanto a f_{osc} é dependente das características do circuito oscilador empregado. Além disso, devido às características da configuração ESPQC, não foi verificada uma boa concordância entre a equação de Kanazawa e Gordon e as variações de f_{rs} e f_{osc} , diante de soluções com diferentes densidades e viscosidades.

O uso da espectroscopia de impedância foi importante, pois forneceu informações relevantes sobre o comportamento elétrico do sensor, que não seriam possíveis apenas medindo-se a f_{osc} .

O circuito equivalente proposto para a cela de detecção, embora simplificado, mostrou uma boa concordância entre os espectros de impedância simulados e experimentais.

Dentre as várias tentativas de modificação química da superfície do PQC, de maneira a torná-lo sensível e seletivo a boro, os melhores resultados foram obtidos com a modificação da PEC com NG e HMDA e posterior reticulação com glutaraldeído, para obtenção de um filme (PECNG) sobre o PQC. Embora as outras estratégias não tenham sido bem sucedidas, o aprendizado adquirido foi muito importante na orientação para a estratégia mais adequada.

Para o filme PECNG, a variação positiva da f_{osc} , quando era injetada solução de borato pela cela de detecção, de início causou uma certa surpresa. Entretanto, esse comportamento já havia sido observado em um outro trabalho⁽³⁴⁾, quando se usava filmes espessos de polidimetilsiloxano sobre um PQC. Tal comportamento havia sido especulativamente atribuído a mudanças de propriedades viscoelásticas desse filme, porém não fora comprovado. No caso do PECNG, o uso da espectroscopia de impedância mostrou que realmente ocorria um aumento de rigidez, quando os grupos NG do filme complexavam o boro, indicando um mecanismo de resposta predominantemente não-gravimétrico.

A avaliação do sensor para boro em sistema FIA demonstrou que este é no mínimo 10 vezes mais sensível do que um sensor piezelétrico puramente gravimétrico, sendo capaz de detectar até 3 ng do analito. Além disso, o sensor apresenta uma característica bastante interessante de retenção do boro, o que permite diminuir o limite de detecção do método FIA, através do aumento do volume injetado de amostra.

Outro ponto de destaque do sensor é a sua seletividade, uma vez que, entre diversos íons potencialmente interferentes avaliados, apenas o germanato apresentou significativa interferência, tanto que o sensor também foi considerado adequado para essa espécie. Foi verificado que essa interferência é eliminada pela adição de sulfeto à amostra, o que também permite a determinação indireta do germânio. Já no que se refere à presença de espécies que competem com o filme sensor pelo boro, os polióis em alta concentração demonstraram ser um problema, obrigando a uma decomposição dos mesmos. O uso de peróxido de hidrogênio em meio básico demonstrou ser um método eficiente para essa decomposição. Esse procedimento foi aplicado a amostras derivadas de uva (suco, vinho e vinagre) e não foi observada perda de boro durante o processo de digestão. Além disso, o boro adicionado à amostra tratada foi quantitativamente recuperado. Soma-se a essa eficiência o fato do método de digestão empregar um oxidante, cujo excesso é facilmente eliminado por aquecimento.

O EAAF mostrou-se funcional e foi aplicado com sucesso na determinação de boro em amostras comerciais de água mineral, sucos de uva, vinhos, vinagres e amostra certificada de água de rio. A concordância entre as concentrações de boro encontradas para a amostra certificada é um indicativo da exatidão do método. O método supera, em sensibilidade e seletividade, técnicas tradicionais como a espectrofotometria e fluorimetria.

Embora o efeito não-gravimétrico já fosse relatado na literatura^(66-68,69-74), pela primeira vez um sensor foi desenvolvido com resposta predominantemente não-gravimétrica. Essa inovação resultou em um trabalho⁽¹⁴¹⁾ apresentado no *9th International Meeting on Chemical Sensors* (Boston – USA- 2002), o qual foi

publicado⁽¹⁴²⁾, posteriormente, no conceituado periódico *Analytical Chemistry*. Acredita-se que este trabalho será um precursor de uma nova tendência no campo dos sensores piezelétricos, ou seja, a detecção não-gravimétrica, uma vez que espécies leves, como o boro, podem ser detectadas em baixas concentrações.

Como perspectivas para futuros trabalhos, parece ser interessante o uso de circuitos osciladores, que oscilem na região de ressonância paralela do PQC, pois foi observado que a *frp* é menos influenciada, do que a *frs*, pela condutividade e permissividade da solução que percorre a cela em configuração ESPQC.

Há diversas aplicações industriais e agrícolas em que o método para boro poderia ser aplicado, tais como na determinação do teor de dopagem de silício, monitoramento de absorção de boro em plantas, análise de fertilizantes, etc.

Seria possível o uso do sensor para determinação indireta de polióis, uma vez que esses compostos formam complexos estáveis com o boro. Embora não tenha sido possível determinar germânio nas amostras avaliadas neste trabalho, devido às concentrações extremamente baixas desse analito, o método poderia ser aplicado em outras amostras, tais como efluentes de indústrias (de plásticos e componentes semicondutores), minerais, ligas metálicas e outras. Outra perspectiva que deve ser salientada é o grande potencial que a PEC possui para o desenvolvimento de outros sensores não-gravimétricos, através da incorporação de outros grupos funcionais, os quais possuam afinidade pela espécie de interesse.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Curie, J.; Curie, M.P. *Bull. Soc. Min. Paris*, **3** (1880) 90.
2. Lippmann, G. *An. Chim. Phys.*, **24** (1881) 145.
3. Socki, J. "Quartz Crystal Oscillator Training Seminar" Crystal Engineering, 2000.
4. Mason, P.W. "Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics", D. Van Nostrand Company, Inc 1950.
5. John Betts - Fine Minerals, New York, NY (<http://www.johnbetts-fineminerals.com/>)
6. Vig, J.R. "Quartz Crystal Resonators and Oscillators for Frequency Control and Timing Applications -A Tutorial" *U.S. Army Communications-Electronics Command*, 1999.
7. Sauerbrey, G.Z. *Z. Physik*, **155** (1959) 206.
8. Guimarães, O.M. "Determinação de Poluentes Gasosos Utilizando Sensores de Cristais Piezelétricos" Tese de Doutorado, Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, Brasil (1997).
9. Cady, W.G. "Piezoelectricity", First Edition, MacGraw-Hill, New York (1946)
10. Guilbault, G.G.; Jordan, J.M. *CRC Crit. Rev. in Anal. Chem.*, **19** (1988) 1.
11. McCallum, J.J. *Analyst*, **114** (1989) 1173.
12. de Andrade, J.F.; Fatibello-Filho, O.; Neto, G.O.; Guilbault, G.G. *Quim. Nova*, **14** (1991) 272.
13. Benes, E.; Groschl, M.; Burger, W; Schmid, M. *Sens. Act. A*, **48** (1995) 1.
14. Henry, C. *Anal. Chem.*, **98** (1996) 625A.
15. Slutsky, L.J.; Wade, W.H. *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 2688.
16. King, W.H. *Anal. Chem.*, **36** (1994) 1735.
17. Kanazawa, K.K.; Gordon II, J.G. *Anal. Chim. Acta*, **175** (1985) 99.

18. Ward, M.D.; Delawski, E.J. *Anal. Chem.*, **63** (1991) 886.
19. Martin, S.J.; Granstaff, V.E.; Frye, G.C. *Anal. Chem.*, **63** (1991) 2272.
20. Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chem.*, **65** (1993) 3591.
21. Tessier, L.; Patat, F.; Schmitt, N.; Feuillard, G. *Anal. Chem.*, **66** (1996) 3569.
22. Gomes, M.T.; Duarte, A.C.; Oliveira, J.P. *Anal. Chim. Acta*, **300** (1995) 329.
23. Schneider, T.W.; Martin, S.J. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 3324.
24. Lin, Z.; Ward, D.W. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 685.
25. Rodahl, M.; Kasemo, B. *Sens. Act. B*, **37** (1996) 111.
26. Zpq. Rodahl, M.; Höök, F.; Kasemo, B. *Anal. Chem.*, **68** (1996) 2219.
27. Edmonds, T.E.; West, T.S. *Anal. Chim. Acta*, **117** (1980) 147.
28. Fatibello-Filho, O.; Suleiman, A.A.; Guilbault, G.G. *Talanta*, **38** (1991) 541.
29. Lu, C.-J.; Shih, J.-S. *Anal. Chim. Acta*, **306** (1995) 129.
30. Xu, Y.; Si, Shihui; Lu, C.; Nie, L.; Yao, S. *Anal. Chim. Acta*, **312** (1995) 9.
31. Ruys, D.P.; de Andrade, J.F.; Guimarães, O.M. *Anal. Chim. Acta*, **404** (2000) 95.
32. Karasek, P.G.; Hill, H.H.; Tiernay, J.M. *J. Chromatogr.*, **124** (1976) 179.
33. Karasek, F.W.; Gibbins, K.R. *J. Chromatogr. Sci.*, **9** (1971) 535.
34. Jesus, D.P.; Medeiros, G.A.; do Lago, C.L. *Quim. Nova*, **22** (1999) 131.
35. Schulz, W.W.; King, W.H. *J. Chromatogr. Sci.*, **11** (1973) 343.
36. Konash, P.L.; Bastiaans, G.J. *Anal. Chem.*, **52** (1980) 1929.
37. Chen, P.; Nie, L.-H.; Yao, S.-Z. *J. Chromatogr. Sci.*, **33** (1995) 268.
38. Jane, Y.S.; Shih, J.-S. *Analyst*, **120** (1995) 517.
39. Yao, S.-Z.; Yu, B.-S.; Chen, P.; Nie, L.-H.; Yang, M.-S.; Zhu, W.-H. *Instrum. Sci. Technol.*, **24** (1996) 247.
40. Chen, K.; Chen, P.; Nie, L.; Yao, S. *J. Chromatogr. A*, **753** (1996) 171.

41. Yu, B.-S.; Nie, L.-H.; Yao, S.-Z. *J. Chromatogr. B*, **693** (1997) 43.
42. Mp9. Chiou, C.S.; Shih, J.-S. *Anal. Chim. Acta*, **392** (1999) 125.
43. Ttt. Nomura, T.; Nagamune, T. *Anal. Chim. Acta*, **155** (1983) 231.
44. Nomura, T.; Maruyama, M. *Anal. Chim. Acta*, **147** (1983) 365.
45. Nomura, T.; Fujisawa, M. *Anal. Chim. Acta*, **182** (1986) 267.
46. Yao, S.-Z.; Dan, S.-L.; Nie, L.-H. *Anal. Chim. Acta*, **209** (1988) 213.
47. Sanchez-Pedreño, C.; Ortuño, J.A.; Martinez, D. *Anal. Chim. Acta*, **263** (1992) 143.
48. Schmidt, H.-J.; Pittermann, U.; Schneider, H.; Weil, K.G. *Anal. Chim. Acta*, **273** (1993) 561.
49. Hunter, T.C.; Price, G.J. *Analyst*, **120** (1995) 161.
50. Andersen, N.P.R.; Holst-Hansen, P.; Britz, D. *Anal. Chim. Acta*, **329** (1996) 253.
51. Sastry, M.; Patil, V.; Mayya, K.S. *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 1167.
52. Ng, S.C.; Zhou, X.C.; Chen, Z.K.; Miao, P.; Chan, H.S.O.; Li, S.F.Y.; Fu, P. *Langmuir*, **14** (1998) 1748.
53. Jesus, D.P.; Neves, C.A.; do Lago, C.L. *J. Braz. Chem. Soc.*, **12** (2001) 123.
54. Davis, K.A.; Leary, T.R. *Anal. Chem.*, **61** (1989) 1227.
55. Konig, B.; Grätzel, M. *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993) 329.
56. Suleiman, A.A.; Guilbault, G.G. *Analyst*, **119** (1994) 2279.
57. Minunni, M.; Skládal, P.; Mascini, M. *Anal. Letters*, **27** (1994) 1475.
58. Minummi, M.; Mascini, M.; Guilbault, G.G.; Hock, B. *Anal. Letters*, **28** (1995) 749.
59. Másson, M.; Yun, K.; Haruyama, T.; Kobatake, E.; Aizawa, M. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2212.
60. Nakanishi, K.; Muguruma, H.; Karube, I. *Anal. Chem.*, **68** (1996) 1695.
61. Horáček, J.; Skládal, P. *Anal. Chim. Acta*, **347** (1997) 43.

62. Caruso, F.; Rodda, E.; Furlong, D.N.; Niikura, K.; Okahata, Y. *Anal. Chem.*, **69** (1997) 2043.
63. Chance, J.J.; Purdy, W.C. *Thin Solid Films*, **335** (1998) 237.
64. Nomura, T.; Okuhara, M.; Murata, K.; Hattori, O. *Bunseki Kagaku*, **30** (1981) 417.
65. Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R.M. *Quim. Nova*, **23** (2000) 664.
66. Reed, C.E.; Kanazawa, K.K.; Kaufmann, J.H. *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 1993.
67. Calvo, E.J.; Etchenique, R.; Bartlett, P.N.; Singhal, K.; Santamaria, C. *Faraday Discuss.*, **107** (1997) 141.
68. Martin, S.J.; Bandey, H.L.; Cernosek, R.W.; Hillman, A.R.; Brown, M. *J. Anal. Chem.*, **72** (2000) 141.
69. Grate, J.W.; Kaganove, S.N.; Bhethanabotla, V.R. *Faraday Discuss.*, **107** (1997) 259.
70. Chance, J.J.; Purdy, W.C. *Anal. Lett.*, **32** (1999) 1751.
71. Lucklum, R.; Behling C.; Hauptmann, P. *Anal. Chem.*, **71** (1999) 2488.
72. Lucklum, R.; Behling C.; Hauptmann P. *Sens. Act. B*, **65** (2000) 277.
73. Patel, R.; Zhou, R.; Zinszer, K.; Josse, F.; Cernosek, R. *Anal. Chem.*, **72** (2000) 4888.
74. Lucklum, R.; Hauptmann, P. *Sens. Act. B*, **70** (2000) 30.
75. Nomura, T.; Okuhara, M. *Anal. Chim. Acta*, **142** (1982) 281.
76. Nomura, T.; Yanagihara, T.; Mitsui, T. *Anal. Chim. Acta*, **248** (1991) 329.
77. Dazhong, S.; Song, L.; Qi, K.; Lihua, N.; Shouzhuo, Y. *Analyst*, **118** (1993) 1143.
78. Tadada, K.; Tatsuma, T.; Oyama, N. *J. Electroanal. Chem.*, **370** (1994) 103.
79. Mo, Z.; Nie, L.; Yao, S. *J. Electroanal. Chem.*, **316** (1991) 79.
80. Dazhong, S.; Mingshan, H.; Lihua, N.; Shouzhuo, Y. *J. Electroanal. Chem.*, **371** (1994) 117.

81. Nomura, T.; Watanabe, W. *Anal. Chim. Acta*, **175** (1985) 109.
82. Xu, Y.; Shen, D.; Xie, O.; Nie, L.; Yao, S. *J. Electroanal. Chem.*, **387** (1995) 23.
83. Martin, S.J.; Spates, J.J.; Wessendorf, K.O.; Schneider, T.W. *Anal. Chem.*, **69** (1997) 2050.
84. Nomura, T.; Tanaka, F. *Bunseki Kagaku*, **39** (1990) 773.
85. Cady, W.G. *Physics*, **7** (1936) 237.
86. Zhu, W.; Wei, W.; Nie, L.; Yao, S. *Anal. Chim. Acta*, **282** (1993) 535.
87. Zhu, W.; Wei, W.; Mo, Z.; Nie, L.; Yao, S. *Anal. Chem.*, **65** (1993) 2568.
88. Nomura, T.; Isawa, M.; Matsuzawa, H.; Shibukawa, Y. *Anal. Chim. Acta*, **286** (1994) 205.
89. He, F.; Geng, Q.; Zhu, W.; Nie, L.; Yao, S.; Meifeng, C. *Anal. Chim. Acta*, **289** (1994) 313.
90. Nomura, T.; Kumagai, A.; Sato, M. *Anal. Chim. Acta*, **343** (1997) 209.
91. Nomura, T.; Egawa, T. *Anal. Chim. Acta*, **339** (1997) 187.
92. Dazhong, S.; Qi, K.; Lizeng, W.; Chengsong, M. *J. Electroanal. Chem.*, **428** (1997) 105.
93. Dazhong, S.; Songmin, P.; Qi, K.; Yanhui, X. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361** (1998) 424.
94. Shen, D.Z.; Xue, Y.H.; Kang, Q.; Xie, Q.J.; Chen, L.X. *Microchem. J.*, **60** (1998) 1.
95. Nomura, T.; Sato, A. *Anal. Chim. Acta*, **374** (1998) 291.
96. Dazhong, S.; Qingji, X.; Qi, K.; Yanhui, X. *Mikrochim. Acta*, **128** (1998) 229.
97. Wre4. Dazhong, S.; Qi, K.; Yanhui, X.; Lizeng, W. *Sens. Act. B*, **50** (1998) 253.
98. Qi, K.; Xia, W.; Yanhui, X.; Dazhong, S. *Sens. Act. B*, **61** (1999) 68.
99. Muramatsu, H.; Tamiya, I.; Karube, I. *Anal. Chem.*, **60** (1988) 2142.
100. Tien, Z.; Liehua, N.; Shouzhuo, Y. *J. Electroanal. Chem.*, **293** (1990) 1.

101. Kipling, A.L.; Thompson, M. *Anal. Chem.*, **62** (1990) 1514.
102. Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chim. Acta*, **269** (1992) 167.
103. Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chem.*, **65** (1993) 1158.
104. Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chim. Acta*, **282** (1993) 505.
105. Shana, Z.A.; Zong, H.; Josse, F.; Jeutter, D.C. *J. Electroanal. Chem.*, **379** (1994) 21.
106. Sun, H.-T.; Faccio, M.; Cantalini, C.; Pelino, M. *Sens. Act. B*, **32** (1996) 169.
107. Bund, A.; Schwitzgebel, G. *Anal. Chem.*, **70** (1998) 2584.
108. Nwankwo, E.; Durning, C.J. *Sens. Act. A*, **72** (1999) 99.
109. Nwankwo, E.; Durning, C.J. *Sens. Act. A*, **72** (1999) 195.
110. Muramatsu, H.; Egawa, A.; Ataka, T. *J. Electroanal. Chem.*, **388** (1995) 89.
111. Kim, J.-M.; Chang, S.-M.; Muramatsu, H. *Polymer*, **40** (1999) 3291.
112. Power, P.P.; Woods, W.G. *Plant Soil*, **193** (1997) 1.
113. Sah, R.N.; Brown, P.H. *Microchem. J.*, **56** (1997) 285.
114. Shorrocks, V.M. *Plant Soil*, **193** (1997) 121.
115. Sah, R.N.; Brown, P.H. *Plant Soil*, **193** (1997) 15.
116. Mohammad, R.; Naghii, M.S.P.H.; Samman, S. *Prog. Food Nutr. Sci.*, **17** (1993) 331.
117. Ishii, Y.; Takahashi, T.; Tuchida, A.; Naruse, T.; Fujizuka, N.; Shimizu, K.; Yano, S.; Chishiro, T. *Clin. Tox.*, **31** (1993) 345.
118. Moraes, M.C.B. "Introdução da Técnica de Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray para Determinação da Razão Isotópica Baseada em Complexos de Carga Simples com Ligantes Monoisotópicos. Uma Nova Alternativa para o Boro e Metais de Transição" Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Brasil (2001).

119. Egneus, B.; Uppström, L. *Anal. Chim. Acta*, **66** (1973) 211.
120. Korenaga, T.; Motomizu, S.; Toei, K *Analyst*, **105** (1980) 955.
121. Bicak, N.; Senkal, B.F. *J. Appl. Pol. Sci.*, **68** (1998) 2113.
122. Suzuki, T.M.; Tanaka, D.A.P.; Yokoyama, T.; Miyazaki, Y.; Yoshimura, K. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, sem volume (1999) 1639.
123. Sonoda, A.; Makita, Y.; Ooi, K.; Takagi, N.; Hirotsu, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **73** (2000) 1131.
124. Deson, J.; Rosset, R. *Bull. Société Chim. France*, **8** (1968) 4307.
125. Pinon, F.; Deson, J.; Rosset, R. *Bull. Soc. Chim. France*, **8** (1968) 3454.
126. Yoshimura, K.; Miyazaki, Y.; Ota, F.; Matsuoka, S.; Sakashita, H. *J. Chem. Soc. Trans.*, **94** (1998) 683.
127. Simonnot, M.O.; Castel, C.; Nicolai, M.; Rosin, C.; Sardin, M.; Jauffret, H. *Wat. Res.*, **34** (2000) 109.
128. Jesus, D.P “Cristais Piezelétricos de Quartzó com Eletrodos Separados e Superfície Modificada como Sensores em Fase Líquida” Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Brasil (1999).
129. Neves, C.A. “Dispositivos para Cristais Piezelétricos de Quartzó com Eletrodos Separados para Estudos de Processos Físicos e Químicos de Superfícies e Filmes Depositados” Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Brasil (2000).
130. Meyerhofer, D. *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 3993.
131. Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G.; Nenges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2^a edition, vol 6, pg 307.
132. Silva, J.A.F. “Detecção Condutométrica Sem Contato (Oscilométrica) para Eletroforese Capilar de Zona e Cromatografia Micelar Eletrocínética” Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Brasil (2001).

133. da Silva, J.A.F.; Lago, C.L. *Anal. Chem.*, **70** (1998) 4339.
134. da Silva, J.A.F.; do Lago, C.L. *Quim Nova*, **25** (2002) 842.
135. Sekerka, I.; Lechner, J.F. *Anal. Chim. Acta*, **234** (1990) 199.
136. Lussier, T.; Gilbert, R.; Hubert, J. *Anal. Chem.*, **64** (1992) 2201.
137. Yakimova, V.P.; Markova, O.L. *J. Anal. Chem.*, **47** (1992) 1477.
138. Aucelio, R.Q.; Rubin, V.N.; Becerra, E.; Smith B.W.; Winefordner, J.D. *Anal. Chim. Acta*, **350** (1997) 231.
139. Tao, G.H.; Fang, Z.L. *J. Anal. At. Spectrom.*, **8** (1993) 577.
140. 5fgf. Brindle, I.D.; Brindle, M.E.; Le, X.C.; Chen, H.W. *J. Anal. At. Spectrom.*, **6** (1991) 129.
141. de Jesus, D.P., do Lago, C.L. "Non-Gravimetric Piezoelectric Quartz Crystal Sensor for Borate", *9th International Meeting on Chemical Sensors*, Boston, MA-USA, 2002.
142. Jesus, D.P.; Neves, C.A.; do Lago, C.L. *Anal. Chem.*, **74** (2002) 3274.

APÊNDICE A

IMPEDÂNCIA

Impedância é um parâmetro importante usado para caracterizar circuitos elétricos, componentes eletrônicos e materiais. A impedância, comumente representada pela letra Z , é definida como a oposição que um dispositivo ou circuito oferece ao fluxo de corrente alternada em uma dada frequência e pode ser representada vetorialmente, como mostra a figura A1.

Figura A.1. Representação vetorial da Impedância

A impedância é representada por um número complexo $R + X \cdot i$, em que a componente real (R) é chamada de resistência e a componente imaginária (X) é denominada reatância. Outra maneira de representar a impedância é através de coordenadas polares, constituídas pelo módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (θ), os quais estão relacionados com R e X pelas seguintes expressões:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (\text{A.1})$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{X}{R} \right) \quad (\text{A.2})$$

em que $|Z|$ é dado em ohm (Ω) e θ em radianos ou graus

No caso de um resistor ideal, a impedância oferecida por esse dispositivo não varia com a frequência, pois é formada apenas pela componente real, ou seja, não apresenta reatância. Por isso, a impedância e a resistência de um resistor são iguais. Por outro lado, o capacitor e o indutor (ideais) não apresentam resistência, mas reatância capacitiva (X_C) e indutiva (X_L), respectivamente. Essas reatâncias podem ser calculadas pelas seguintes expressões:

$$X_C = -\frac{i}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C} \quad (\text{A.3})$$

$$X_L = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot L \cdot i \quad (\text{A.4})$$

em que f é a frequência da tensão aplicada ao dispositivo, C é a capacitância e L é a indutância. Como pode ser observado, X_C decresce com f e X_L aumenta.

As regras de associação de impedâncias são iguais as de resistências, entretanto envolvem cálculos com vetores ou números complexos, dependendo da representação utilizada para a impedância.

APÊNDICE B

Planilha Mathcad Utilizada na Simulação da Impedância do Circuito Equivalente da Cella de Detecção

$$Z_s(z_1, z_2) := z_1 + z_2$$

$$Z_C(C, f) := \frac{-i}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C}$$

$$Z_p(z_1, z_2) := \frac{z_1 \cdot z_2}{z_1 + z_2}$$

$$Z_L(L, f) := 2 \cdot \pi \cdot f \cdot L \cdot i$$

$$Z_S(r, l, c, f) := r + Z_L(l, f) + Z_C(c, f)$$

$$Z_T(C_0, R_m, L_m, C_m, C_1, R_1, f) := \begin{cases} z_q \leftarrow R_m + Z_C(C_m, f) + Z_L(L_m, f) \\ z_q \leftarrow Z_p(Z_C(C_0, f), z_q) \\ z_q \leftarrow (Z_s(Z_p(Z_C(C_1, f), R_1), z_q)) \end{cases}$$

$$Z_T\left(C_0, R, L, C, C_1, R_1, \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{LC}}\right) \rightarrow -i \cdot \frac{(LC)^{\left(\frac{1}{2}\right)}}{C_1} \cdot \frac{R_1}{\left[-i \cdot \frac{(LC)^{\left(\frac{1}{2}\right)}}{C_1} + R_1\right]} - i \cdot \frac{(LC)^{\left(\frac{1}{2}\right)}}{C_0} \cdot \frac{\left[R - i \cdot \frac{(LC)^{\left(\frac{1}{2}\right)}}{C} + \frac{i}{(LC)^{\left(\frac{1}{2}\right)}} \cdot L\right]}{\left[-i \cdot \frac{(LC)^{\left(\frac{1}{2}\right)}}{C_0} + R - i \cdot \frac{(LC)^{\left(\frac{1}{2}\right)}}{C} + \frac{i}{(LC)^{\left(\frac{1}{2}\right)}} \cdot L\right]}$$

$$\lim_{C0 \rightarrow 0} ZT\left(C0, R, L, C, C1, R1, \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{L \cdot C}}\right) \rightarrow \frac{\left[-i \cdot L \cdot C \cdot R1 - i \cdot C \cdot R \cdot L + R \cdot (L \cdot C) \left(\frac{1}{2}\right) \cdot R1 \cdot C1 \right]}{\left[\left[-i \cdot (L \cdot C) \left(\frac{1}{2}\right) + R1 \cdot C1 \right] \cdot (L \cdot C) \left(\frac{1}{2}\right) \right]}$$

$$Rm := 12.356$$

$$Lm := 40.414 \cdot 10^{-3}$$

$$Cm := 25.112 \cdot 10^{-15}$$

$$C0 := 8.6283 \cdot 10^{-12}$$

$$C1 := 90 \cdot 10^{-12}$$

$$R1 := 70000$$

$$f_0 := \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{Lm \cdot Cm}}$$

$$f_0 = 4.995898 \times 10^6$$

$$N := 1500$$

$$i := 0..N$$

$$f_i := 5 \cdot 10^6 - 10000 + 11 \cdot i$$

$$v_i := ZT(C0, Rm, Lm, Cm, C1, R1, f_i)$$

APÊNDICE C

Código Fonte (Delphi 5.0) do Programa de Aquisição de Dados e Controle de Dispositivos do EAAF

Unit Main;

(*Unit utilizada na aquisição de dados do EAAF*)

interface

uses

Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
TeEngine, Series, ExtCtrls, TeeProcs, Chart, StdCtrls, ComCtrls, QCRM, QCRCd,
Parametros;

type

TPrincipal = class(TForm)

Button1: TButton;

Label1: TLabel;

Edit1: TEdit;

Button2: TButton;

SaveDialog1: TSaveDialog;

Chart1: TChart;

Series1: TLineSeries;

Edit2: TEdit;

Label2: TLabel;

Edit4: TEdit;

Label4: TLabel;

Label5: TLabel;

Edit5: TEdit;

Label6: TLabel;

Edit6: TEdit;

Chart2: TChart;

Series2: TLineSeries;

Series3: TLineSeries;

Edit7: TEdit;

Label7: TLabel;

Shape1: TShape;

PageControl1: TPageControl;

TabSheet1: TTabSheet;

TabSheet2: TTabSheet;

Fluxo: TButton;

Button3: TButton;

Limpeza: TButton;

Label3: TLabel;

Edit3: TEdit;

Atualizar: TButton;

Button4: TButton;

RadioButton1: TRadioButton;

RadioButton2: TRadioButton;

Numrep: TEdit;

Label8: TLabel;

Tinj: TEdit;

Label9: TLabel;

Button5: TButton;

procedure FormCreate(Sender: TObject);

procedure Button1Click(Sender: TObject);

procedure Button2Click(Sender: TObject);

procedure FluxoClick(Sender: TObject);

procedure AtualizarClick(Sender: TObject);

procedure Button3Click(Sender: TObject);

procedure LimpezaClick(Sender: TObject);

Procedure Fileacquisition;

procedure FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);

procedure Button4Click(Sender: TObject);

procedure RadioButton1Click(Sender: TObject);


```

    procedure RadioButton2Click(Sender: TObject);
    Procedure Finaliza;
    procedure Button5Click(Sender: TObject);

private
    { Private declarations }
public
    { Public declarations }
end;

var
    Principal: TPrincipal; (*Objeto que contém funções de configuração e acesso a placa
                           AT-MIO-16XE-50*)
    (*QCRMO é um tipo definido na unit QCRM*)
    QCR:QCRMO;
    P:Pump;
    Inj:Injector;
    V:ValveO;
    Speed, StartTime, Temperature, Temperature2, SampClearedTime, IniSampClearTime
    ,Frequencia, DeltaTime, Timer, MetTime, TempRepetir: Real;
    posi, replicata, numreplica: byte ;
    code: integer;
    Termina, SampClear, save: boolean;
    StrFrequencia, StrTempo, CaminhoDoArquivo, StrDisplay, StrSampClearedTime,
    StrTemperature, StrTemperature2, StrTensaoControl, Caminho.strb: string;
    Arq: Textfile;

implementation
Uses Fileacq;
{$R *.DFM}
procedure TPrincipal.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    QCR:= QCRMO.create; (* inicializa o objeto QCR *)
    P:=Pump.create;
    Inj:=Injector.Create;
    V:=ValveO.Create;
    P.Initialize;
    P.SetDisplay(0);
    Edit3.text:='0';
    TempRepetir:=0;
    Inj.Carrier;

end;

procedure TPrincipal.Button1Click(Sender: TObject);

Procedure Evento(Tempo:Double); (*Executa uma lista de eventos em determinados periodos guardados em um vetor*)
begin
    If Tempo>t[posi] then
    begin
        V.Valve1On(V1[posi]);
        V.Valve2On(V2[posi]);
        P.SetDisplay(b[posi]);
        Str(b[posi]:2:1.strb);
        Edit3.text:=strb;
        Inc(posi);
    end;
end;

begin
    posi:=0;
    Replicata:=1;
    Cancel:=False;
    Save:=False;
    acq:=False;
    If RadioButton2.checked then
    begin
        Numreplica:=StrToInt(Numrep.text);
        TempRepetir:=StrToFloat(Tinj.text);
    end;
    Form1.showmodal;
    Termina:=False;
    Param.CarregaArqPar;
    QCR.Initialize; (*Configura o contador 0 para leitura*)
    Application.ProcessMessages;
    If acq then

```

```

begin
  Form1.Close;
  Fileacquisition;
end else Principal.caption:= 'Borômetro';
If Cancel then (*Se o botão cancela da Form Arquivo for pressionado o programa não executa o*)
  Exit;      (*procedimento*)
shape1.brush.color:=clGreen;
button2.enabled:=false;
series1.clear;
series2.clear;
series3.clear;
Series1.AllowSinglePoint := True;
Series2.AllowSinglePoint:=True;
Series3.AllowSinglePoint:=True;
StartTime:= GetTickCount; (*Leitura do tempo inicial da corrida*)
MetTime:=GetTickCount;   (*Leitura do tempo inicial da primeira injeção*)
Frequencia:=QCR.Le_Freq; (*Leitura da frequência para escalonamento dos eixos do chart1*)
Temperature:=QCR.Temperature;
Chart1.LeftAxis.Minimum:= 0; (*Garante um valor menor que o valor máximo*)
Chart1.LeftAxis.Maximum:= Frequencia + 100;
Chart1.LeftAxis.Minimum:= Frequencia -100; (*Escalaonamento inicial do valor mínimo do eixo da frequência*) (*Escalaonamento inicial do valor
máximo do eixo da frequência*)
Chart2.LeftAxis.Maximum:= Temperature + 2;
Chart2.LeftAxis.Minimum:= Temperature -2;
Chart1.BottomAxis.Maximum:= 5; (*Escalaonamento inicial do valor máximo do eixo do tempo*)
Chart1.BottomAxis.Minimum:=0; (*Escalaonamento inicial do valor mínimo do eixo do tempo*)
Chart2.BottomAxis.Maximum:= 5;
Button1.enabled:=false;
Button2.enabled:=true;

{$I-}

(*Leitura de frequência e tempo e plotagem dos pontos*)
(*Conectar o sinal do oscilador no terminal 42*)
repeat
  Frequencia:= QCR.Le_Freq;
  Temperature:=QCR.Temperature;
  {Temperature2:=QCR.Temperature2;}
  DeltaTime:=QCR.DeltaTime(StartTime); (*Tempo decorrido*)
  Timer:=QCR.DeltaTime(MetTime);
  If RadioButton2.checked then (*se a opção automática for selecionada*)
  begin
    Evento(Timer);
    If (Timer > Temprepetir) then (*verifica se a injeção deve ser repetida*)
    begin
      posi:=0;
      MetTime:=GetTickCount;
      Inc(replicata);
    end;

    If replicata > numreplica then (*verifica se a corrida terminou*)
    begin
      Finaliza;
      P.SetDisplay(0);
    end;
  end;

  Str(Frequencia:9:1, StrFrequencia);
  If acq and Save then
    WriteLn(Arq, DeltaTime:4:4, ', ', Frequencia:7:1);(*Escreve os dados no arquivo*)

  Edit1.Text:=StrFrequencia;
  Str(DeltaTime:4:2,StrTempo);
  Edit2.Text:= (StrTempo);
  Series1.AddXY(DeltaTime,Frequencia); (*plotagem dos pontos*)
  Series2.AddXY(DeltaTime,Temperature);
  {Series3.AddXY(DeltaTime,Temperature2); }
  (*Rotina que reescala os eixos da frequência, temperatura e do tempo automaticamente*)
  If (Frequencia > Chart1.LeftAxis.Maximum) then
    Chart1.LeftAxis.Maximum:= Chart1.LeftAxis.Maximum + Frequencia*0.00005;
  If(Frequencia < Chart1.LeftAxis.Minimum) then
    Chart1.LeftAxis.Minimum:= Chart1.LeftAxis.Minimum - Frequencia*0.00005;

  If (Temperature > Chart2.LeftAxis.Maximum){or (Temperature2 > Chart2.LeftAxis.Maximum)} then
    Chart2.LeftAxis.Maximum:= Chart2.LeftAxis.Maximum + Temperature*0.01;
  If(Temperature < Chart2.LeftAxis.Minimum) {or (Temperature2 < Chart2.LeftAxis.Minimum)} then
    Chart2.LeftAxis.Minimum:= Chart2.LeftAxis.Minimum - Temperature*0.01;

  If DeltaTime > Chart1.BottomAxis.Maximum then

```

```

begin
  Chart1.BottomAxis.Maximum:= Chart1.BottomAxis.Maximum + 5;
  Chart2.BottomAxis.Maximum:=Chart2.BottomAxis.Maximum + 5;
end;
If SampClear = true then
begin
  SampCleared:=QCR.DeltaTime(IniSampClearTime); (*Mostra o tempo de injeção de amostra ou solução limpeza no modo manual*)
  Str(SampCleared:4:2,StrSampCleared);
  Edit6.text:=StrSampClearTime;
end;

Str(Temperature:4:1,StrTemperature);
Str(Temperature2:4:1,StrTemperature2);
Str(QCR.TensaoControl:4:3,StrTensaoControl);
Edit4.text:=StrTemperature; (*Mostra valor de temperatura*)
Edit7.text:=StrTemperature2;
Edit5.text:= StrTensaoControl;
Application.ProcessMessages;

until Termina;
If acq then
  CloseFile(Arq);

end;

procedure TPrincipal.Button2Click(Sender: TObject); (*procedimento que finaliza a leitura*)
begin
  Finaliza;

end;

procedure TPrincipal.FluxoClick(Sender: TObject); (*Configura o sistema para passagem de solução tampão e água*)
begin
  SampClear:=false;
  Inj.Carrier;
  Fluxo.enabled:=false;
  Limpeza.enabled:=true;
  Button3.enabled:=true;
end;

procedure TPrincipal.AtualizarClick(Sender: TObject); (*Atualiza a tensão no conversor D/A*)
begin
  Val(Edit3.text,speed,code);
  P.SetDisplay(speed);

end;

procedure TPrincipal.Button3Click(Sender: TObject); (*Injeção de Amostra*)
begin
  IniSampClearTime:=GetTickCount;
  Inj.Sample;
  SampClear:=True;
  Button3.enabled:=false;
  Limpeza.enabled:=true;
  Fluxo.enabled:=true;
end;

procedure TPrincipal.LimpezaClick(Sender: TObject); (*Limpeza da Cella*)
begin
  IniSampClearTime:=GetTickCount;
  Inj.Clear;
  SampClear:=True;
  Button3.enabled:=true;
  Limpeza.enabled:=false;
  Fluxo.enabled:=true;
end;

Procedure TPrincipal.Fileacquisition; (*Cria arquivo*)
begin
  Save:=SaveDialog1.Execute; (*abre caixa de diálogo e retorna valor true se a opção salvar for escolhida*)
  If Save = false then (*Caso a opção cancelar seja escolhida*)
  begin
    Principal.caption:='Borômetro';
    Exit;
  end;
  CaminhoDoArquivo:=SaveDialog1.FileName; (*guarda nome do arquivo*)

```

```

ReWrite(Arq, CaminhoDoArquivo); (*Abre arquivo e associa com o nome salvo*)
Principal.caption:= CaminhoDoArquivo; (*Legenda da Form exibe o caminho e o nome do arquivo salvo*)
end;

procedure TPrincipal.FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);
begin
  P.Final;
end;

procedure TPrincipal.Button4Click(Sender: TObject);
begin
  Param.show;
  Param.AbrePar;
end;

procedure TPrincipal.RadioButton1Click(Sender: TObject); (*se a opção manual for selecionada*)
begin
  Fluxo.enabled:=true;
  Button3.enabled:=true;
  Limpeza.enabled:=true;
  Atualizar.enabled:=true;
  RadioButton2.checked:=false;
end;

procedure TPrincipal.RadioButton2Click(Sender: TObject); (*se a opção automática for selecionada*)
begin
  Fluxo.enabled:=false;
  Button3.enabled:=false;
  Limpeza.enabled:=false;
  Atualizar.enabled:=false;
  RadioButton1.checked:=false;
end;

Procedure TPrincipal.Finaliza: (*Finaliza a corrida*)
begin
  Termina:= true;
  Button1.enabled:=true;
  shape1.brush.color:=clred;
end;

procedure TPrincipal.Button5Click(Sender: TObject);
begin
  P.SetDisplay(0);
end;

End.

unit QCRCD;
(*Unit utilizada na configuração e acesso as portas digitais, e conversores A/D e D/A *)

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs, Nidaq, Nidaqcns, StdCtrls;

const

  DeviceNumber = 1; (* número do dispositivo AT_MIO_16XE_50 intalado*)

  dir = 1;(* valor que direcionada as portas digitais para saída*)

  port = 0; (* seleciona a porta 0 de 8 linhas (bits) *)

  line1 = 0; (*seleciona linha 0 do conversor D/A para válvula 1*)

  line2 = 1; (*seleciona linha 1 do conversor D/A para válvula 2*)

  DA0 = 0; (*seleciona o canal 0 do Conversor D/A*)

  PolDA0 = 0; (*valor default de Bipolaridade da tensão de saída do canal 0 do conversor D/A*)
  (*Na placa AT-MIO-16XE-50 apenas o modo bipolar é disponível*)

  IntRef0 = 0; (*seleciona referência interna para a saída do canal 0 do conversor D/A*)
  (*Obs: para a placa AT-MIO-16XE-50 não existe a opção referencia externa*)

  Ref0 = 0; (*seleciona uma tensão de referência de 0V para o canal 0 do conversor D/A*)
  (*Obs: parâmetro ignorado na placa AT-MIO-16XE-50*)

```

```

Upd0 = 0; (*seleciona a opção de atualizar a saída do canal 0 do conversor D/A quando escrito*)

slope = 0.0474747;

Procedure Error(status:integer);
Type
ValveO = Class(TObject)
    Private
        Procedure ValveOn(line:integer;state:boolean);
    Public
        Procedure Valve1On(state1:boolean);
        Procedure Valve2On(state2:boolean);
End;

Pump = Class (TObject)
    Private
        v:real;
        Procedure VoltageDA0 (voltage:Real);
    Public
        Procedure Initialize;
        Procedure SetDisplay(s:real);
        Function DisplaytoVoltageDA(display:real):Double;
        Function GetDisplay: real;
        Destructor Final;
End;

Injector = Class(TObject)
    Private
        V:ValveO;
    Public
        Procedure Carrier;
        Procedure Sample;
        Procedure Clear;
End;

Var
    Status : Integer; (* código do erro. Se não houver será zero *)
    StrStatus : String; (* String da variável Status*)

implementation

Procedure Pump.Initialize; (*Configura conversor DA*)
begin
    AO_Configure(DeviceNumber,DA0,PolDA0,IntRef0,Ref0,Upd0); (*Configura a saída do canal 0 do conversor D/A*)
end;

Procedure Error (status:integer); (*Verifica e avisa se ocorreu algum erro para funções Ni-Daq*)
begin
    if status<>0 then
        begin
            Str(status, StrStatus); ShowMessage('Código do erro: '+StrStatus);
        end;
end;

Procedure ValveO.ValveOn(line:integer;state:boolean); (*Configura e ajusta o nível lógico de uma saída digital
associada a uma determinada válvula*)
var
    Level:byte;
begin
    status:= DIG_Line_Config (deviceNumber, port, line, dir); (*Configura uma determinada porta digital somente para saída*)
    Error(status);

```

```

if state = false then
  Level:=0 else Level:=1;
status := DIG_Out_Line (deviceNumber, port.line, Level); (*Ajusta o nível lógico de saída de uma determina porta digital*)
Error(status);
end;

Procedure ValveO.Valve1On(state1:boolean); (*Liga ou Desliga a válvula 1*)
begin
  ValveOn(line1,state1);
end;

Procedure ValveO.Valve2On(state2:boolean); (*Liga ou Desliga a válvula 2*)
begin
  ValveOn(line2,state2);
end;

Procedure Pump.VoltageDA0 (voltage:Real); (*Escreve tensão na saída do canal 0 do conversor D/A*)
begin
  AO_VWrite(DeviceNumber,DA0, voltage); (*Escreve tensão na saída do canal 0 do conversor D/A*)
end;

Procedure Pump.setDisplay(s:real); (*Recebe o numero de rotações por minuto e converte*)
var
  (*ao correspondente potencial que deve ser aplicado na bomba*)
  VoltageDA:Real;
begin
  v:=s;
  VoltageDA:=DisplaytoVoltageDA(v);
  If VoltageDA > 4.7 then VoltageDA:=4.7;
  If VoltageDA < 0 then VoltageDA:=0;
  VoltageDA0(VoltageDA);
end;

Function Pump.DisplaytoVoltageDA(display:real):Double; (*Converte rotações por minuto em correspondente*)
begin
  (*tensão a ser aplicada na bomba*)
  DisplaytoVoltageDA:= display*slope;
end;

Function Pump.GetDisplay: real;
begin
  GetDisplay:=v;
end;

Destructor Pump.Final; (*Para a bomba quando o objeto pump é destruído*)
begin
  SetDisplay(0);
end;

Procedure Injector.Carrier; (*Configura as válvulas para passagem de solução transportadora*)
begin
  V.Valve1On(False);
  V.Valve2On(False);
end;

Procedure Injector.Sample; (*Configura as válvulas para passagem de solução amostra*)
begin
  V.Valve1On(False);
  V.Valve2On(True);
end;

Procedure Injector.Clear; (*Configura as válvulas para passagem de solução de limpeza*)
begin
  V.Valve1On(True);
  V.Valve2On(False);
end;

End.

unit QCRM;
(*Unit utilizada na configuração dos contadores e na medida de frequência e temperatura*)

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  Nidaq, Nidaqns, StdCtrls, QCRCD;

```

const

```
gainAD0 = 1; gainAD1 = 1; gainAD2 = 1; (*ganho dos canais utilizados do conversor A/D *)
rateAD0 = 1000; rateAD1 = 1000; rateAD2 = 1000;(*taxa de amostragem dos canais utilizados do conversor A/D *)

(* contadores *)
gpctrNum_0 = ND_COUNTER_0; (* gera periodo de trigger *)
gpctrNum_1 = ND_COUNTER_1; (* conta pulsos durante um periodo *)

(* tempo base *)
timebase = 10.0E-6; (* 1/100 kHz é a base de tempo *)

count= 100;(*número de pontos obtidos do canal 0 do conversor A/D *)

chanAD0 = 0; chanAD1 = 1; chanAD2 = 2; (*canais utilizados do conversor A/D *)

inputmode0 = 2; inputmode1 = 2; inputmode2 = 2;(*seleciona modo não referenciado*)

inputrange0 = 1; inputrange1 = 1; inputrange2 = 1;(*seleciona a faixa de leitura do canal*)
(*Obs: A placa AT-MIO-16XE-50 ignora esse parâmetro*)

polAD0 = 0; polAD1 = 0; polAD2 = 0;(*seleciona o modo de operação bipolar dos canais 0,1 e 2 do conversor A/D*)

driveAIS0 = 0; driveAIS1 = 0; driveAIS2 = 0;(* Não conecta o AISENSE do conversor A/D para o terra*)
```

Type

QCRMO = Class(TObject)

Private

```
counter_armed, (* dispara o contador ou gerador de periodos *)
counted_value : Cardinal;
Periodo : Real; (* periodo usado no calculo da frequencia *)

Function ReadVoltageAD(chan:integer;gain:integer; rate: double):Double;
Public

Procedure Initialize;
Function Le_Freq : Real;
Function Temperature: Real;
Function Temperature2:Real;
Function TensaoControl: Real;
Function DeltaTime(StartTime:Real):Real;
End; (* do objeto QCRMO *)
```

implementation

Procedure QCRMO.Initialize;

begin

```
Status:=Select_Signal(deviceNumber, ND_GPCTR0_OUTPUT, ND_GPCTR0_OUTPUT, ND_LOW_TO_HIGH);
(* configura a saída OUT_0 DO COUNTER_0 para começar em nível baixo
(sem esse comando o contador não funciona) *)
Error(Status);
AI_Configure(DeviceNumber.chanAD0,inputmode0,inputrange0,polAD0,driveAIS0);
(*Configura o canal 0 do conversor A/D para leitura de tensão*)
AI_Configure(DeviceNumber.chanAD1,inputmode1,inputrange1,polAD1,driveAIS1);
(*Configura o canal 1 do conversor A/D para leitura de tensão*)

AI_Configure(DeviceNumber.chanAD2,inputmode2,inputrange2,polAD2,driveAIS2);
(*Configura o canal 2 do conversor A/D para leitura de tensão*)
```

end;

```
Function QCRMO.DeltaTime(StartTime:Real):Real; (*Devolve o tempo em minutos decorrido entre o instante*)
(*da chamada da função e um instante inicial*)
```

var

Time: Real;

ActualTime:Real;

begin

```
ActualTime:=GetTickCount;
```

```

Time:=(ActualTime-StartTime)/60000;
DeltaTime:=Time;
end;

Function QCRMO.Le_Freq : Real; (*Faz leitura de Frequencia*)
begin

    (* prepara contador 0 para gerar sinal *)

    Status:=GPCTR_Control(deviceNumber, gpctrNum_0, ND_RESET); (*Reseta o contador 0*)
    Error(Status);
    Status:=GPCTR_Set_Application(deviceNumber, gpctrNum_0, ND_PULSE_TRAIN_GNR);(*Configura o contador 0 para gerar um trem de pulso*)
    Error(Status);
    Status:=GPCTR_Change_Parameter(deviceNumber, gpctrNum_0, ND_SOURCE, ND_INTERNAL_100_KHZ); (*Define a base de tempo*)
    Error(Status);
    Status:=GPCTR_Change_Parameter(deviceNumber, gpctrNum_0, ND_COUNT_1, 2); (*Define a largura do pulso em low*)
    Error(Status);
    Status:=GPCTR_Change_Parameter(deviceNumber, gpctrNum_0, ND_COUNT_2, 99998); (*Define a largura do pulso em high*)
    Error(Status);

    (* prepara contador 1 para contagens *)

    Status:=GPCTR_Control(deviceNumber, gpctrNum_1, ND_RESET); (*Reseta o contador 1*)
    Error(Status);
    Status:=GPCTR_Set_Application(deviceNumber, gpctrNum_1, ND_SINGLE_PERIOD_MSR); (*Configura o contador 1 para medir periodo*)
    Error(Status);
    Status:=GPCTR_Change_Parameter(deviceNumber, gpctrNum_1, ND_SOURCE, ND_PFI_3); (*Entrada do sinal do oscilador*)
    Error(Status);
    Status:=GPCTR_Change_Parameter(deviceNumber, gpctrNum_1, ND_GATE, ND_PFI_4); (*Entrada os sinal do gerado pelo contador0*)
    Error(Status);

    (*Arma os contadores*)

    Status:=GPCTR_Control(deviceNumber, gpctrNum_1, ND_PROGRAM); (*Prepara e arma o contador 1 para contagem*)
    Error(Status);
    Status:=GPCTR_Control(deviceNumber, gpctrNum_0, ND_PROGRAM); (*Prepara e arma o contador 0 para gerar o pulso*)
    Error(Status);

    (* efetuar a leitura *)

    repeat
        begin
            Status:=GPCTR_Watch(deviceNumber, gpctrNum_1, ND_ARMED, @counter_armed);
            Error(Status);
        end;
    until (counter_armed = ND_NO);

    Status:=GPCTR_Watch(deviceNumber, gpctrNum_1, ND_COUNT, @counted_value);
    Error(Status);
    periodo := timebase * 100000;

    Le_Freq := (counted_value / periodo); (*Cálculo da Frequencia*)

end;

Function QCRMO.Temperature:Real; (*Converte a tensão lido no canal 0 do conversor A/D em temperatura*)
var
    TensaoAD:Double;
begin
    TensaoAD:=ReadVoltageAD(chanAD0,gainAD0,rateAD0)*100; (*Lê a tensão do canal 0 do conversor A/D e converte para temperatura*)
    Temperature:=TensaoAD;
end;

Function QCRMO.Temperature2:Real; (*Converte a tensão lido no canal 0 do conversor A/D em temperatura*)
var
    TensaoAD:Double;
begin
    TensaoAD:=ReadVoltageAD(chanAD2,gainAD2,rateAD2)*100; (*Lê a tensão do canal 2 do conversor A/D e converte para temperatura*)
    Temperature2:=TensaoAD;
end;

Function QCRMO.TensaoControl: Real; (*Lê a Tensão no canal 1 do conversor A/D e guarda em uma string*)
var

```



```

    TensaoAD:Double;
begin
    TensaoAD:=ReadVoltageAD(chanAD1,gainAD1,rateAD1);
    TensaoControl:=TensaoAD;
end;

Function QCRMO.ReadVoltageAD(chan:integer;gain:integer; rate: double):Double; (*Lê tensão no canal escolhido do conversor A/D e devolve a
leitura em volts*)
var
    volts:array[1..count] of Smallint;
    tensao: array [1..count] of Double;
    soma,divisao: Double;
    i:integer;
begin
    soma:=0;
    Daq_Op(DeviceNumber,chan,gain,@volts,count,rate); (*Faz leitura do conversor A/D e armazena em um buffer*)
    Daq_VScale(DeviceNumber,chan,gain,1,0,count,@volts.@tensao); (*Converte a leitura do DA em tensão em volts*)
    for i:=1 to count do
        begin
            soma:=soma+tensao[i];
        end;
        (*Calcula o valor médio das leituras do DA*)
    divisao:=soma/count;
    ReadVoltageAD:= divisao;
end;

End.

unit Fileacq;
(*Unit utilizada no processo de geração do arquivo de dados*)

interface

uses
    Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
    StdCtrls;

type
    TForm1 = class(TForm)
        Button1: TButton;
        Button2: TButton;
        Label1: TLabel;
        Button3: TButton;
        procedure Button1Click(Sender: TObject);
        procedure Button2Click(Sender: TObject);
        procedure Button3Click(Sender: TObject);
    private
        { Private declarations }
    public
        { Public declarations }
    end;

var
    Form1: TForm1;
    acq,Cancel:boolean;
implementation
Uses Main;
{$R *.DFM}

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject); (*Abilita o salvamento de dados no disco rigido*)
begin
    acq:=true;
end;

procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject); (*Não salva dados no disco rigido*)
begin
    acq:=false;
end;

procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
begin
    Cancel:=true;
end;

End.

Unit Parâmetros;
(*Unit utilizada no salvamento e carregamento dos parâmetros dos métodos*)

```

```

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  Menus, StdCtrls;

Const
  Num = 9;
  caminho = 'C:\Arq\Dosil\Doutorado\Programas Delphi\Borometro\Parametros.txt';
type
  TParam = class(TForm)
    Bomba1: TEdit;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Inst1: TEdit;
    Label3: TLabel;
    Inst2: TEdit;
    Bomba2: TEdit;
    Inst3: TEdit;
    Bomba3: TEdit;
    Inst4: TEdit;
    Bomba4: TEdit;
    Inst5: TEdit;
    Bomba5: TEdit;
    Inst6: TEdit;
    Bomba6: TEdit;
    Inst7: TEdit;
    Bomba7: TEdit;
    Inst8: TEdit;
    Bomba8: TEdit;
    Inst9: TEdit;
    Bomba9: TEdit;
    Inst10: TEdit;
    Bomba10: TEdit;
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    Label4: TLabel;
    Label5: TLabel;
    Label6: TLabel;
    Label7: TLabel;
    Label8: TLabel;
    Label9: TLabel;
    Label10: TLabel;
    Label11: TLabel;
    Label12: TLabel;
    Label13: TLabel;
    V21: TEdit;
    V22: TEdit;
    V23: TEdit;
    V24: TEdit;
    V25: TEdit;
    V26: TEdit;
    V27: TEdit;
    V28: TEdit;
    V29: TEdit;
    V210: TEdit;
    V11: TEdit;
    V13: TEdit;
    V14: TEdit;
    V15: TEdit;
    V16: TEdit;
    V17: TEdit;
    V18: TEdit;
    V19: TEdit;
    V110: TEdit;
    Label14: TLabel;
    V12: TEdit;
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    Procedure CarregaArqPar;
    Procedure AbrePar;
    Procedure SalvaPar;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public

```

```

{ Public declarations }
end;

var
  Param:TParam;
  ArqPar:TextFile;
  t,b : Array[0..Num] of Real;
  V1,V2: Array[0..Num] of Boolean;
  X,Y: Array[0..Num] of Byte;
  v:real;
implementation
{$R *.DFM}

procedure TParam.FormCreate(Sender: TObject);
begin
  CarregaArqPar;
end;

Procedure TParam.CarregaArqPar; (*Carrega o arquivo de parâmetros*)
Var
  N:Byte;
begin
  AssignFile(ArqPar,caminho);
  Reset(ArqPar);
  N:=0;
  While not Eof(Arqpar) do
  begin
    Readln(Arqpar,t[N],X[N],Y[N],b[N]);
    If X[N] = 1 then V1[N]:= true else V1[N]:=false;
    If Y[N] = 1 then V2[N]:= true else V2[N]:=false;
    Inc(N);
  end;
  CloseFile(Arqpar);
end;

Procedure TParam.AbrePar; (*Carrega a form Param*)
begin
  Inst1.text:= FloatToStr(t[0]); V11.text:= IntToStr(X[0]); V21.text:= IntToStr(Y[0]); Bomba1.text:= FloatToStr(b[0]);
  Inst2.text:= FloatToStr(t[1]); V12.text:= IntToStr(X[1]); V22.text:= IntToStr(Y[1]); Bomba2.text:= FloatToStr(b[1]);
  Inst3.text:= FloatToStr(t[2]); V13.text:= IntToStr(X[2]); V23.text:= IntToStr(Y[2]); Bomba3.text:= FloatToStr(b[2]);
  Inst4.text:= FloatToStr(t[3]); V14.text:= IntToStr(X[3]); V24.text:= IntToStr(Y[3]); Bomba4.text:= FloatToStr(b[3]);
  Inst5.text:= FloatToStr(t[4]); V15.text:= IntToStr(X[4]); V25.text:= IntToStr(Y[4]); Bomba5.text:= FloatToStr(b[4]);
  Inst6.text:= FloatToStr(t[5]); V16.text:= IntToStr(X[5]); V26.text:= IntToStr(Y[5]); Bomba6.text:= FloatToStr(b[5]);
  Inst7.text:= FloatToStr(t[6]); V17.text:= IntToStr(X[6]); V27.text:= IntToStr(Y[6]); Bomba7.text:= FloatToStr(b[6]);
  Inst8.text:= FloatToStr(t[7]); V18.text:= IntToStr(X[7]); V28.text:= IntToStr(Y[7]); Bomba8.text:= FloatToStr(b[7]);
  Inst9.text:= FloatToStr(t[8]); V19.text:= IntToStr(X[8]); V29.text:= IntToStr(Y[8]); Bomba9.text:= FloatToStr(b[8]);
  Inst10.text:= FloatToStr(t[9]); V110.text:= IntToStr(X[9]); V210.text:= IntToStr(Y[9]); Bomba10.text:= FloatToStr(b[9]);

end;

Procedure TParam.SalvaPar; (*Salva os parâmetros dos eventos*)
var i:byte;
begin
  t[0]:=StrToFloat(Inst1.text); X[0]:=StrToInt (V11.text); Y[0]:=StrToInt (V21.text); b[0]:=StrToFloat(Bomba1.text);
  t[1]:=StrToFloat(Inst2.text); X[1]:=StrToInt (V12.text); Y[1]:=StrToInt (V22.text); b[1]:=StrToFloat(Bomba2.text);
  t[2]:=StrToFloat(Inst3.text); X[2]:=StrToInt (V13.text); Y[2]:=StrToInt (V23.text); b[2]:=StrToFloat(Bomba3.text);
  t[3]:=StrToFloat(Inst4.text); X[3]:=StrToInt (V14.text); Y[3]:=StrToInt (V24.text); b[3]:=StrToFloat(Bomba4.text);
  t[4]:=StrToFloat(Inst5.text); X[4]:=StrToInt (V15.text); Y[4]:=StrToInt (V25.text); b[4]:=StrToFloat(Bomba5.text);
  t[5]:=StrToFloat(Inst6.text); X[5]:=StrToInt (V16.text); Y[5]:=StrToInt (V26.text); b[5]:=StrToFloat(Bomba6.text);
  t[6]:=StrToFloat(Inst7.text); X[6]:=StrToInt (V17.text); Y[6]:=StrToInt (V27.text); b[6]:=StrToFloat(Bomba7.text);
  t[7]:=StrToFloat(Inst8.text); X[7]:=StrToInt (V18.text); Y[7]:=StrToInt (V28.text); b[7]:=StrToFloat(Bomba8.text);
  t[8]:=StrToFloat(Inst9.text); X[8]:=StrToInt (V19.text); Y[8]:=StrToInt (V29.text); b[8]:=StrToFloat(Bomba9.text);
  t[9]:=StrToFloat(Inst10.text); X[9]:=StrToInt (V110.text); Y[9]:=StrToInt (V210.text); b[9]:=StrToFloat(Bomba10.text);

  AssignFile(ArqPar,caminho);
  Rewrite(ArqPar);
  For i:=0 to Num do Writeln(Arqpar,t[i]:4:2,'',X[i],'',Y[i],'',b[i]:4:2);
  CloseFile(ArqPar);
end;

procedure TParam.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  SalvaPar;
  Param.hide;
end;

```

```
procedure TParam.Button2Click(Sender: TObject);  
begin  
  Param.hide;  
end;  
  
end.
```

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Dosil Pereira de Jesus

Data de Nascimento: 23/07/1974

Local de Nascimento: Salinas da Margarida – Bahia – Brasil

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Ensino Fundamental

Local: E.E.P.S.G. Prof. “Samuel Morse”

Período: 1981 a 1989

Ensino Médio

Local: E.E.P.S.G. 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

Título da Dissertação: Cristais Piezelétricos de Quartzo com Eletrodos Separados e Superfície Modificada como Sensores em Fase Líquida

Período: 1997 a 1999

PUBLICAÇÕES EM REVISTAS CIENTÍFICAS INDEXADAS

1. Richter, E.M.; Jesus, D.P.; Neves, C.A.; do Lago, C.L.; Angnes, L. *Quim. Nova* (no prelo). “Aplicações Eletroanalíticas com Eletrodos de Prata Confeccionados a partir de Cds Graváveis”
2. da Silva, M.L.P.; Tan, I.H.; Filho, A.P.N.; Galeazzo, E.; Jesus, D.P. *Sensors and Actuators B*, **91** (2003) 362. “Use of Plasma Polymerized Highly Hydrophobic Hexamethyldissilazane (HMDS) Films for Sensor Development”.
3. Jesus, D.P.; Neves, C.A.; do Lago, C.L. *Anal. Chem.*, **74** (2002) 3274. “Determination of Boron by Using a Quartz Crystal Resonator Coated with N-Methyl-D-Glucamine-Modified Poly(epichlorohydrin)”
4. Jesus, D.P.; Neves, C.A.; do Lago, C.L. *J. Braz. Chem. Soc.*, **12** (2001) 123. “Improving the Sensitivity of Electrode-Separated Piezoelectric Quartz Crystal Sensor for Copper(II) Ions by Immobilization of the N-2-Aminoethyl-3-Aminopropylsilane Group”
5. Jesus, D.P.; Medeiros, G.A.; do Lago, C.L. *Quim. Nova*, **22** (1999) 131. “Desenvolvimento de um Detector Piezelétrico para Cromatógrafo a Gás Interfaceado a Microcomputador”

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS

1. Jesus, D.P.; do Lago, C.L. “*Determinação de Boro em Água Mineral por Análise por Injeção em Fluxo com Detecção Piezelétrica Não-Gravimétrica*”, **XXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Poços de Caldas, MG-Brasil, 26-29 de Maio, 2003, Resumo QA 136. Apresentação na forma de pôster**
2. Richter, E.M.; de Jesus, D.P.; Neves, C.A.; do Lago, C.L.; Angnes, L. “*Simplicidade, Baixo Custo, Precisão e Rapidez na Obtenção de Eletrodos de Prata e Aquisição de Dados Via Computador*” **XXVI Reunião Anual da**

Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Poços de Caldas, MG-Brasil, 26-29 de Maio, 2003. Apresentação na forma de pôster

3. Jesus, D.P.; do Lago C.L. “*Non-Gravimetric Piezoelectric Quartz Crystal Sensor for Borate*”, **9th International Meeting on Chemical Sensors, Boston, MA-USA, 7-10 de Julho de 2002. Apresentação na forma de pôster**.
4. Jesus, D.P.; do Lago, C.L. “*Sensor Piezelétrico Não-Gravimétrico para Detecção Seletiva de Germanato Utilizando Análise por Injeção em Fluxo (FIA)*”, **XXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Poços de Caldas, MG-Brasil, 20-23 de Maio de 2002 Resumo QA 64 . Apresentação oral em sessão coordenada e na forma de pôster**.
5. Jesus, D.P.; Neves; C.A.; do Lago, C.L. “*Conversão Freqüência-Tensão Baseada em PLL para Microbalanças de Quartzo*”, **XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Poços de Caldas, MG-Brasil, 28-31 de Maio de 2001, resumo QA 11. Apresentação na forma de pôster**.
6. Jesus, D.P.; Neves, C.A.; do Lago, C.L. “*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), Poços de Caldas, MG-Brasil, 25-28 de Maio de 1999, resumo QA 99. Apresentação na forma de pôster**
7. Jesus, D.P.; do Lago, C.L. “*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), Poços de Caldas, MG-Brasil, 25-28 de Maio de 1998, resumo QA 108. Apresentação na forma de pôster**
8. Jesus, D.P.; de Medeiros, G.A.; do Lago, C.L. “*Interfaceamento de um Cromatógrafo a Gás com Dupla Detecção (Piezelétrica e Condutividade Térmica) a um Microcomputador*”, **IX Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA),**

São Carlos, SP-Brasil, 31/08-03/9 de 1997, resumo 346. Apresentação na forma de pôster

9. Jesus, D.P.; de Medeiros, G.A.; do Lago, C.L. “*Desenvolvimento de um Detector Piezelétrico para Cromatografia Gasosa*”, **IX Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), São Carlos, SP-Brasil, 31/08-03/9 de 1997, resumo 347. Apresentação oral em sessão coordenada e na forma de pôster**

BOLSAS APROVADAS

1. Bolsa de Mestrado

Agência de Fomento: FAPESP (Processo Nº 97/01887-4)

Instituição: Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Período: 09/1997 a 08/1999

Título do Projeto: Aplicação de Cristais Piezelétricos de Quartzo com Eletrodos Separados como Sensor em Análise por Injeção em Fluxo e Cromatografia Líquida

2. Bolsa de Doutorado

Agência de Fomento: FAPESP (Processo Nº 99/03931-6)

Instituição: Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Período: 09/1999 a 08/2003

Título do Projeto: Estudos sobre Propriedades e Aplicações Analíticas de Cristais Piezelétricos de Quartzo com Eletrodos Separados e Superfície Quimicamente Modificada