



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**“ESTUDO SOBRE A DETERMINAÇÃO DE BENZENO E AMÔNIA NO AR,  
UTILIZANDO SENSOR PIEZELÉTRICO DE QUARTZO”**

**Pós-Graduando:** Jorge Ricardo Moreira Castro

Dissertação de Mestrado apresentada  
à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras  
de Ribeirão Preto da USP, como parte das  
exigências para a obtenção do título de  
Mestre em Ciências, Área: Química

RIBEIRÃO PRETO – SP

2005



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**“ESTUDO SOBRE A DETERMINAÇÃO DE BENZENO E AMÔNIA NO AR,  
UTILIZANDO SENSOR PIEZELÉTRICO DE QUARTZO”**

**Pós-Graduando:** Jorge Ricardo Moreira Castro

Dissertação de Mestrado apresentada  
à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras  
de Ribeirão Preto da USP, como parte das  
exigências para a obtenção do título de  
Mestre em Ciências, Área: Química

**Orientador:** Prof. Dr. José Fernando de Andrade

RIBEIRÃO PRETO – SP

2005

A *Luciana*, pelo amor, carinho,  
companheirismo e compreensão.  
Esposa maravilhosa e uma grande  
incentivadora.

A minha mãe **Marly** e aos meus avós **Tito** (*in memoriam*) e **Alcy**.  
Pessoas maravilhosas que eu amo muito. Obrigado por tudo que fizeram e fazem por mim.

Ao *Prof. Dr. José Fernando de Andrade*,  
mais que orientador, um grande e  
verdadeiro amigo. Ter estado sob sua  
orientação é para mim motivo de grande  
alegria e muito orgulho.

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, pelo dom da vida.

Aos colegas do laboratório: **Adriano, Fernando, Leandro e Roberta**, pela boa e agradável convivência que tivemos e pelo apoio dado.

Ao **Clayton**, que muito me ajudou na fase final deste trabalho.

Ao **Valdir**, sempre disposto a ajudar. Obrigado pelas dicas, apoio técnico e amizade.

Aos **Funcionários** do Departamento de Química e da Seção de Pós-Graduação pelos serviços prestados.

Aos **Docentes** do Departamento de Química pelo conhecimento adquirido. “*Se fui capaz ver além foi porque me apoiei em ombros de gigantes*” (Isaac Newton). Em especial às Doutoradas Elisabete Zaniquelli, Marilda Assis, Adalgisa Andrade e Pierina Bonato.

Aos amigos e companheiros de viagem, **Alessandra, Altino, Célia, César, Fernando, Glória, Lelis, Renata e Rodrigo**. Foram, em média, 960 horas ou 480 dias ou ainda 76.800 km juntos.

Ao **Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso**, que nos emprestou o tubo de permeação artesanal.

Ao **Prof. Dr. Ernesto Urquieta Gonzáles**, pelo fornecimento da zeólita.

A **Direção e Funcionários** da EE “Prof. João Domingos Madeira”, que com muito carinho eficiência cuidaram da parte burocrática do meu afastamento.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao **CNPq**, pelo apoio financeiro concedido.

A todos aqueles que, devido à minha condição humana e imperfeita, possam ter sido esquecidos de serem citados.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	i
ÍNDICE DE TABELAS .....	iv
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
I – INTRODUÇÃO .....	01
I.1 - Poluição no Meio Ambiente .....	01
I.2 – Poluentes Atmosféricos .....	03
I.2.1 – Amostragem .....	05
I.2.2 – Monitorização Direta .....	05
I.3 – Breve Histórico da Piezeletricidade .....	06
I.4 – Quartzo .....	08
I.4.1 – Oscilador de Cristal de Quartzo Piezelétrico .....	15
I.4.2 – Relação Quantitativa entre Frequência e Massa .....	17
I.4.3 – Algumas Aplicações Analíticas .....	17
I.5 – Benzeno .....	18
I.5.1 – Alguns Métodos Analíticos para Detecção do Benzeno .....	18
I.6 – Amônia .....	20
II – OBJETIVOS .....	21
III – EXPERIMENTAL .....	22
III.1 – Cristais Piezelétricos .....	24

III.2 – Aplicação dos Substratos Captadores ( <i>coatings</i> ) .....	26
III.3 – Geração de Gases e Vapores Padronizados .....	26
III.3.1 – Método da Permeação .....	27
III.3.2 – Dedução da Equação para Calcular a Concentração do Poluente ..	31
III.3.3 – Método da Difusão .....	32
IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	34
IV.1 - Estudo do Melhor Substrato Captor (filmes) para Benzeno .....	34
IV.2 - Estudo do Melhor Substrato Captor (filmes) para Amônia .....	38
IV.2.1 - Calibração do tubo de permeação .....	43
IV.2.2.- Estudo da Melhor Proporção entre os Constituintes da Película ... .	44
IV.2.3 - Estudo do Efeito da Vazão de Trabalho para a Detecção de Amônia	45
IV.2.4 - Estudo do Efeito da Massa da Película Depositada Sobre o Cristal	46
IV.2.5 - Estudo do Tempo de Saturação da Película Captora .....	47
IV.2.6 - Estudo de Reversibilidade do Sensor .....	48
IV.2.7 - Estudo do Efeito da Temperatura de Trabalho .....	49
IV.2.8 - Construção das Curvas Analíticas .....	51
IV.2.9 - Estudo de Microscopia Óptica da Superfície do Eletrodo .....	52
IV.2.10 - Estudo de Alguns Possíveis Interferentes .....	53
IV.2.11 - Estudo de Repetitividade .....	54
V – CONCLUSÕES .....	56
VI – APÊNDICE .....	58
VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Ametista: cristal violeta pertencente à família do quartzo .....	10
<b>Figura 2</b> – Ametista .....	10
<b>Figura 3</b> – Quartzo transparente .....	11
<b>Figura 4</b> – Cristais de quartzo contendo ferro como impureza .....	11
<b>Figura 5</b> – Formas enantiomórficas do cristal de quartzo alfa, no sistema de eixos ortogonais.	12
<b>Figura 6</b> – Cortes laminares simples de cristais .....	12
<b>Figura 7</b> – Modo de vibração transversal de espessura de alta frequência .....	13
(thickness-shear mode).	
<b>Figura 8a</b> – Ângulos de corte em relação aos eixos cristalográficos do cristal de quartzo .	14
<b>Figura 8b</b> – Ângulos de corte em relação aos eixos cristalográficos do cristal de quartzo .	14
<b>Figura 9</b> – Diferentes modos de vibração de acordo com o tipo de corte .....	15
<b>Figura 10</b> – Representação do efeito piezelétrico. Uma reorganização dos dipolos do material piezelétrico, devido ao campo elétrico, resulta na deformação transversal do cristal .....	16
<b>Figura 11</b> – Arranjo experimental – (1) medidor de frequência; (2) oscilador; (3) fonte reguladora de voltagem; (4) câmara contendo o tubo com poluente; (5) forno com temperatura regulável .....	22
<b>Figura 12</b> - Detalhes da célula detectora mostrando o sensor de perfil .....	23
<b>Figura 13</b> - Arranjo experimental completo empregado em sistemas contínuos (1) Medidor de frequência; (2) oscilador e (3) Fonte reguladora de voltagem .....	24
<b>Figura 14</b> – Detalhes de um cristal de quartzo piezelétrico e foto, com régua graduada em centímetros, para efeito de comparação .....	25
<b>Figura 15a</b> – Diagrama de um corte transversal de um tubo comum de permeação .....	29

<b>Figura 15b</b> – Esquema do tubo de permeação de amônia, confeccionado artesanalmente	29
<b>Figura 16</b> – Algumas montagens utilizadas para gerar gases padronizados através do fenômeno da permeação .....	30
<b>Figura 17</b> – Esquema de tubo de difusão e suas dimensões .....	33
<b>Figura 18</b> – Esquema do arranjo experimental utilizado para gerar os vapores de poluentes .	33
<b>Figura 19</b> – Estrutura da ZSM-5, mostrando estrutura cristalina com interseção de seus Canais .....	36
<b>Figura 20</b> – Estrutura da zeólita H-ZSM-5 mostrando onde a molécula de benzeno é favoravelmente adsorvida .....	37
<b>Figura 21</b> - Gráfico da melhor vazão de trabalho .....	45
<b>Figura 22</b> – Estudo do efeito da massa da película depositada sobre o cristal. Vazão de trabalho: 80 mL min <sup>-1</sup> C <sub>amônia</sub> = 6,0 ppm (4,10 mg m <sup>-3</sup> ) .....	46
<b>Figura 23</b> – Estudo do tempo de saturação da película captora Vazão de trabalho: 80 mL min <sup>-1</sup> C <sub>amônia</sub> = 6,0 ppm (4,10 mg m <sup>-3</sup> ) Massa da película: 133 µg.....	47
<b>Figura 24</b> – Estudo de reversibilidade da película captora Fluxo de trabalho = 80 mL min <sup>-1</sup> C <sub>amônia</sub> = 6,0 ppm Massa da película: 133 µg .....	48
<b>Figura 25</b> – Efeito da temperatura da célula sobre a resposta do sensor Massa do Filme: 133 µg; F = 80 mL min <sup>-1</sup> ; C <sub>amônia</sub> = 6,0 ppm .....	49
<b>Figura 26</b> – Esquema ilustrando o equilíbrio de sorção / dessorção do poluente no filme .	50
<b>Figura 27</b> – Curvas de calibração para amônia Massa do filme = 133 µg      Fluxo de trabalho = 55 mL/min Tempo de exposição ao poluente = 30 segundos, 1, 2 e 3 minutos .....	51

**Figura 28** – Fotografias da superfície do eletrodo. A: eletrodo de outro limpo

(sem filme); B: cerca de 40  $\mu\text{g}$  de filme; C: cerca de 80  $\mu\text{g}$  de filme; D: cerca

de 133  $\mu\text{g}$  de filme (seco com papel); E: cerca de 133  $\mu\text{g}$  de filme .....

52

**ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela I</b> – Algumas propriedades físicas e químicas do benzeno .....	19
<b>Tabela II</b> – Algumas propriedades físicas e químicas da amônia .....	21
<b>Tabela III</b> – Estudo da película mais promissora para detecção de vapores de benzeno ...	35
<b>Tabela IV</b> – Complexos de níquel com tiocianato e picolina como sensores piezelétricos para vapores de benzeno .....	36
<b>Tabela V</b> – Substâncias testadas como sensores piezelétricos para amônia .....	39
<b>Tabela VI</b> – Calibração do tubo de permeação de amônia .....	44
<b>Tabela VII</b> – Estudo da melhor proporção entre os constituintes da película .....	44
<b>Tabela VIII</b> – Estudo de alguns possíveis interferentes na detecção de amônia .....	54
<b>Tabela IX</b> – Estudo de repetitividade do sensor piezelétrico .....	55
<b>Tabela X</b> – Valores médios e limites de confiança .....	55

## RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram estudar, desenvolver e avaliar filmes para a captação de vapores de benzeno e amônia, tornando possível a detecção e quantificação destas substâncias no ar atmosférico, utilizando sensores piezelétricos de quartzo.

Dispositivos piezelétricos destes cristais são hoje de grande importância em Química Analítica, possuindo inúmeras aplicações (meio gasoso e em solução), uma vez que se encontram muitos trabalhos no campo da eletroanalítica, enzimologia, imunoquímica, análise de alimentos, análises clínicas e em análises ambientais. O princípio do método baseia-se no fato de que o cristal de quartzo, sob um campo elétrico alternado, vibra com uma frequência bem definida. Ao se depositar uma pequena massa de material na superfície do cristal (eletrodo), ocorre uma queda proporcional da frequência de vibração. Depositando-se um filme (*coating*) que tenha afinidade pela substância que se quer detectar e quantificar, tem-se uma microbalança. À medida que o poluente passa pelo cristal ocorre a sorção do mesmo. Com o aumento da massa, a frequência de vibração do cristal diminui proporcionalmente, sendo possível a construção de uma curva analítica, o que permite a quantificação do poluente em níveis da ordem de parte por milhão (ppm) ou mesmo parte por bilhão (ppb).

No início dos estudos, várias substâncias (individualmente ou misturadas) foram investigadas como possíveis substratos captadores (filmes) para detecção de benzeno e amônia. Entre elas, diferentes fases estacionárias viscosas utilizadas em cromatografia gasosa, além de alguns silicones, glicóis, ácidos orgânicos, zeólitas, complexos de metais de transição e até porfirinas.

Para a detecção e quantificação de benzeno, em níveis da ordem de 10 ppm ( $32 \text{ mg m}^{-3}$ ), dentre as muitas substâncias investigadas, até o presente momento, nenhuma apresentou resultados satisfatórios para a montagem de método analítico.

Para a detecção e quantificação de amônia, encontrou-se que uma mistura de 50  $\mu\text{L}$  de solução de ácido glicólico em THEED (3:4 m/m) com 25  $\mu\text{L}$  de solução saturada de ácido tânico em acetona, mostrou-se a mais promissora.

Nas etapas seguintes, passou-se às investigações para otimização das condições experimentais. Foram estudados, então, a melhor vazão de trabalho, os efeitos da quantidade de filme depositado sobre o cristal, efeito da temperatura, reversibilidade, entre outros. Todas as medidas foram realizadas para quatro tempos diferentes de exposição do cristal ao poluente (30 segundos, 1, 2 e 3 minutos).

A quantidade de filme considerada ideal foi de 133  $\mu\text{g}$ , correspondendo a uma variação de frequência de aproximadamente 67 KHz. Valores maiores, além de diminuírem a sensibilidade, geralmente causam parada das oscilações o poluente passa pelo cristal (aumento excessivo de massa), sendo que valores menores de massa provocam diminuição de sensibilidade. A melhor vazão de trabalho encontrada está na faixa de 80 a 100  $\text{mL min}^{-1}$ . Temperaturas entre 15°C e 35°C não apresentaram efeitos significativos sobre a sensibilidade do detector, ocorrendo uma diminuição da mesma em temperaturas acima deste limite. O sensor apresentou queda de frequência linear ( $r = 0,999$  para tempos de exposição de 30 segundos e 1 minuto, e  $r = 0,988$  para tempos de exposição de 2 e 3 minutos) no intervalo de concentração estudado (2 à 10 ppm).

Alguns possíveis interferentes foram investigados, entre eles CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub> e ar atmosférico, sendo que, apenas o NO<sub>2</sub> interferiu nas análises.

Portanto, deve estar ausente do ar analisado ou deve ser retirado por algum captor específico na linha de entrada.

Nos estudos de reversibilidade, o sensor mostrou-se irreversível. Contudo, este fato é compensado pela elevada sensibilidade e pelo curto tempo gasto na análise, ficando demonstrado sua grande potencialidade na detecção e quantificação de amônia no ar.

## ABSTRACT

The objective of this work was to study, develop and evaluate coatings for detecting benzene and ammonia in atmospheric air, by using a piezoelectric quartz sensor.

Nowadays, piezoelectric quartz sensors are very important in Analytical Chemistry due to their numerous applications (in gaseous phase or in solution). This method is based on the fact that the quartz crystal when placed under an alternated electric field, vibrates with a well known frequency. When a very low mass of substance is deposited on the crystal surface (electrode) a proportional decrease in the vibrational frequency occurs. This coating must have affinity for the substance we wish to detect and quantify. The sorption of the pollutant occurs as it passes through the crystal. Increased mass leads to decreased vibrational frequency in a proportional way, so it is possible to build an analytical curve and quantify the pollutant in levels of part per million (ppm) and part per billion (ppb).

Many substances (individually or mixed) were investigated as possible coatings for detection of benzene and ammonia detection, such as different chromatography viscous stationary phases, glycols, some organic acids, zeolites, transition metal complexes and porphyrins.

For benzene detection and quantification at the level of 10 ppm ( $32 \text{ mg m}^{-3}$ ), none of the investigated substances presented satisfactory results.

For ammonia detection and quantification a mixture of 50  $\mu\text{L}$  of Glycolic Acid in THEED solution (3:4 w/w) and 25  $\mu\text{L}$  of Tannic Acid in acetone solution was the most promising one.

The optimization of the experimental conditions found 133  $\mu\text{g}$  as the ideal coating mass to be deposited on the crystal surface. A working flow of

80 to 100 mL min<sup>-1</sup> and a working temperature in the 15°C to 35°C range (59°F to 95°F) were found to be ideal. In the studied concentration range, the sensor presented linear decrease in frequency.

Some possible interfering substances were investigated (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub> and atmospheric air) and only NO<sub>2</sub> showed some interference.

Although the sensor showed to be irreversible, it is also very sensitive and can therefore be used to detect and quantify ammonia.

## I - INTRODUÇÃO

*“É esta fumaça horrenda que obscurece nossas igrejas e faz nossos palácios parecerem velhos, que suja a roupa e corrompe as águas ... (e está) misturada tão universalmente com o de outra forma íntegro e excelente ar, que os habitantes (de Londres) respiram apenas uma neblina impura e espessa, acompanhada por um vapor fuliginoso e nojento, que os torna sujeitos a mil inconveniências, corrompendo os pulmões e desordenando todo o hábito de seus corpos; de forma que catarrros, tísicas, tosses e esgotamento assolam mais nesta cidade do que em todo o resto do mundo” (1)*

**John Evelyn (1661)**

### I.1 – Poluição do Meio Ambiente

Como se pode notar, a questão da poluição não é privilégio do século XXI, mas algo que vem despertando a consciência humana há alguns séculos.

Quando os homens começaram a formar as sociedades e estas foram crescendo, uma das conseqüências foi a poluição do meio ambiente. Feita a opção pela vida em grandes comunidades, alguns fatores devem ser considerados:

- é intrínseco à vida e ao desenvolvimento do homem, a produção de resíduos.<sup>(2)</sup>
- temos três lugares para lançar nossos resíduos: nas águas, no ar e no solo.<sup>(2)</sup>

Contudo, para que futuras gerações tenham chances de sobrevivência, deve-se hoje, evitar a saturação do meio ambiente, minimizando a produção de resíduos, definindo e aplicando formas mais corretas para dispô-los e desconcentrando os grupos sociais e suas atividades.<sup>(3)</sup>

Mas afinal, o que é poluição? A lei 6.938/81, art. 3º, III – Lei de Política Ambiental, define poluição como “a degradação da qualidade ambiental resultante de atividade que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.

Antônio Silveira, em sua *homepage* “Programa Ambiental: A Última Arca de Noé”, citando Hely Lopes Meirelles, define poluição como “toda alteração das propriedades naturais do meio ambiente, causada por agente de qualquer espécie prejudicial à saúde, à segurança ou ao bem estar da população sujeita aos seus efeitos”<sup>(4)</sup>. Continuando, cita ainda, José Afonso da Silva que diz ser a poluição “o modo mais pernicioso de degradação do meio ambiente natural. Atinge mais diretamente o ar, a água e o solo, mas também prejudica a flora e a fauna (...)”<sup>(4)</sup>.

Poluição é a introdução, principalmente feita pelo homem, de qualquer substância que possa causar riscos à saúde humana, danos aos recursos naturais e sistemas ecológicos, avarias aos materiais, às estruturas e perturbações ao meio ambiente.<sup>(5)</sup>

Trata-se do mais sério de todos os problemas ambientais, afetando diretamente a saúde e o bem estar de milhões de pessoas, além do próprio ecossistema mundial, incluindo aquecimento global, trocas climáticas e a perda da biodiversidade, através da extinção de muitas espécies.<sup>(6)</sup>

Dentre as várias fontes de poluição, podemos citar: o esgoto, resíduos sólidos, resíduos e emissões industriais, lixo radioativo, agrotóxicos, extração e tratamento de minerais, veículos automotores, etc., as quais, dependendo do elemento atingido, podem causar:

- Poluição hídrica: (tanto águas superficiais quanto as subterrâneas).
- Poluição atmosférica.
- Poluição do solo.

Ações impensadas do homem agridem a natureza causando sérios problemas à saúde pública, à qualidade dos alimentos, às florestas, rios, costas marítimas e ecossistemas. O custo para recuperar os recursos naturais degradados e regenerar o meio ambiente é muito alto, fazendo com que haja atualmente uma grande preocupação com esse assunto.

Quando se fala de poluição, pensa-se logo em substâncias muito tóxicas. Com certeza tais agentes são responsáveis por muitos casos de poluição. Porém, substâncias como leite e açúcar, por exemplo, podem ser fontes de poluição se um grande carregamento de um desses alimentos tombar sobre um pequeno rio. Isto provocaria um aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), resultando na morte de diversos peixes e microorganismos.

O problema da poluição não é unicamente provocada pelo homem. Podemos ter casos de poluição provocados por processos naturais, tais como: erupções vulcânicas, combustão de biomassa, volatilização de compostos orgânicos, etc.

A detecção, identificação e quantificação dos poluentes são etapas extremamente importantes e muitas vezes complicadas de serem realizadas, pois, em alguns casos, o analista está procurando metais ou inseticidas organoclorados em nível de traço, os quais são medidos em parte por bilhão (ppb). Trabalhar com tais concentrações exige um cuidado extremo durante a análise, uma vez que, uma diminuta contaminação dos aparelhos, vidraria ou produtos químicos (em muitos casos trabalha-se com reagentes de pureza cromatográfica), acaba por comprometer o resultado da análise.

Além disso, outro fator que dificulta a medição ou precisão de níveis de poluição é o aparecimento de poluentes secundários, produtos de uma reação química entre um poluente e os constituintes do ambiente<sup>(1)</sup>.

## **I.2 – Poluentes Atmosféricos**

A poluição atmosférica pode ser compreendida como toda e qualquer condição atmosférica em que substâncias estão presentes em concentrações acima dos níveis normais aceitáveis do ambiente, produzindo efeitos indesejáveis ao homem, animais, vegetação ou aos materiais. Levando-se em consideração a composição do ar atmosférico, pode-se definir a poluição atmosférica como “a modificação da sua composição química, seja pelo desequilíbrio dos seus elementos constitutivos, seja pela presença de elemento químico estranho, que venha causar prejuízo ao equilíbrio do meio ambiente e conseqüentemente à saúde dos seres vivos”<sup>(4)</sup>.

A poluição do ar é classificada em poluição pelos detritos industriais, poluição pelos pesticidas e poluição radioativa, podendo ter fontes fixas, tais como indústrias, hotéis, lavanderias, etc. ou fontes móveis como veículos automotores, aviões, navios, trens, podendo ser causada por fatores naturais: tempestades de areia, queimadas provocadas por raios e atividades vulcânicas, ou fatores artificiais causados pelo homem: emissão de combustíveis de automóveis, queima de combustíveis fósseis em geral e materiais radioativos, ocasionando doenças respiratórias, chuva ácida, efeito estufa, diminuição da camada de ozônio, entre outros problemas.

A questão da poluição vem chamando a atenção de algumas pessoas ao longo da história. Assim, em 1968 um grupo de cientistas, educadores, economistas, humanistas, industriais e funcionários públicos reuniram-se na *Accademia dei Lincei*, em Roma, para discutir: “os dilemas atuais e futuros do homem”, o que resultou no nascimento do Clube de Roma, uma

organização com finalidade de promover o entendimento dos componentes econômicos, políticos, naturais e sociais que formam o sistema global em que vivemos e chamar a atenção dos governantes e do público do mundo inteiro<sup>(1)</sup>. Os encontros do Clube de Roma deram origem ao “Projeto sobre o dilema da humanidade”. O projeto recebeu o apoio financeiro da Volkswagen Foundation, e foram abordados fatores que limitam o crescimento em nosso planeta, tais como população, produção agrícola, recursos naturais, produção industrial e poluição. O impacto causado por este trabalho foi tal que, em 1972 a Organização das Nações Unidas – ONU, reuniu os países membros para a “I Convenção sobre o Ambiente Humano”, em Estocolmo. Como fruto desta convenção, em 1973 no Brasil a Lei Estadual nº 118 cria a CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Em 31 de agosto de 1981 é editada a Lei Federal que cria o CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, um órgão consultivo e deliberativo com a finalidade de assessorar, estudar e propor diretrizes de Políticas Governamentais para o meio ambiente e os recursos naturais.

A Constituição de 1988, pela primeira vez na história do Brasil, dedica um capítulo ao meio ambiente – Capítulo VI, art. 225.

Em 1990, a Resolução nº 3 do CONAMA definiu e determinou os parâmetros da qualidade ao ar e parâmetros de emissão.

A cidade do Rio de Janeiro, em 1992, foi palco da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, que ficou conhecida como ECO 92, deixando claro que já no fim do século XX a questão ambiental não pode ficar limitada a ações isoladas e localizadas, mas, que deve sim ser uma preocupação de toda a humanidade.

Neste cenário, a poluição ambiental e a higiene industrial vêm despertando atenções, fazendo com que haja o desenvolvimento de metodologias e dispositivos de monitoração da qualidade do ar. A análise e

vigilância dos poluentes atmosféricos possui muitos desafios, incluindo o desenvolvimento de técnicas sensíveis e seletivas, avaliações exatas dos erros associados à coleta, transporte, estocagem e preparação das amostras.

### **I.2.1 – Amostragem**

Um método analítico é composto por várias etapas, tais como, amostragem, preparo da amostra, identificação, quantificação e validação analítica. As técnicas de amostragem envolvem a coleta dos gases locais e a posterior transferência das amostras para o laboratório. Esta amostragem pode ser realizada de várias maneiras:

- 1) absorvendo-se o gás por reação química;
- 2) adsorvendo-se o poluente sobre um sorvente sólido adequado;
- 3) convertendo-se a amostra para o estado líquido ou sólido, utilizando-se de técnicas de resfriamento ou
- 4) capturando-se uma quantidade de ar em um recipiente apropriado.

Quando se deseja recolher alíquotas do ar de um local de particular interesse, geralmente são utilizadas minibombas, estocando-se as amostras em frascos (garrafas ou sacos) que são previamente preparados (à vácuo). Como os gases mais reativos da amostra encontram-se em níveis mais baixos, a adsorção destes sobre as paredes do recipiente torna-se um grande problema. Existem materiais, tal como Teflon<sup>®</sup> que são melhores, mas são caros. Vazamentos através da permeação pelas paredes e perda de atividade devido às reações que podem ocorrer na fase gasosa, entre o vapor de interesse e outros contaminantes presentes durante o transporte e a estocagem, são outros grandes problemas para a preservação das amostras originais<sup>(7)</sup>.

### **I.2.2 – Monitorização Direta**

Um monitor ideal para quando se deseja realizar medidas diretas “in loco” deve ser portátil, simples, barato, robusto e deve possuir detectores sensíveis e seletivos para medidas instantâneas ou contínuas<sup>(8)</sup>.

O mercado dispõe, atualmente, de monitores multicomponentes para análise quantitativa e monocomponentes para análises qualitativas. Os microcromatógrafos a gás e os espectrofotômetros infravermelhos são exemplos de instrumentos multicomponentes. São unidades caras, volumosas, pesadas e inconvenientes para serem utilizadas como instrumentos portáteis. Já os monitores qualitativos de um só componente estão disponíveis em dois tipos principais: os de unidade de alarme de concentração fixa e os de detectores colorimétricos de papel ou tubo indicador. Vários fabricantes já colocaram no mercado detectores específicos de alarme para monóxido de carbono, cloro hidrazina, ácido cianídrico, ácido sulfúrico, dióxido de nitrogênio, oxigênio, formaldeído e gases combustíveis. Em sua maioria, disparam um sinal quando níveis específicos do poluente são atingidos no ambiente, porém, não fornecem informação alguma sobre quais são as reais concentrações detectadas. Os sensores que utilizam tubos colorimétricos indicadores funcionam permitindo que o gás contaminante interaja com um reagente químico específico contido num tubo de vidro. A amostra gasosa é aspirada através de uma minibomba. A reação provoca uma mudança de cor no leito da coluna detectora, cuja intensidade indica a concentração aproximada do poluente. Existem tubos específicos para mais de uma centena de substâncias diferentes. Contudo, esses detectores são considerados qualitativos, pois, o desvio padrão relativo e a exatidão percentual dos resultados estão relacionados com o tipo de tubo empregado.

A microbalança de cristal de quartzo, QCM (quartz crystal microbalance) também chamada de detector de cristal piezolétrico de

quartzo, é um monitor que oferece várias vantagens sobre outros instrumentos que foram citados anteriormente. Seu tamanho reduzido permite a elaboração de equipamentos portáteis e de fácil manuseio, tanto para medidas diretas quanto para monitoração em intervalos contínuos. Devido a sua simplicidade tal detector é de baixo custo, podendo ser utilizado em determinações quantitativas, sendo possível determinar concentrações de poluentes da ordem de ppm (parte por milhão) ou ppb (partes por bilhão). Estando os cristais revestidos com *coatings* (filmes) adequados, há a possibilidade de se realizar análises múltiplas através do emprego de sensores diferentes.

### I.3 – Breve Histórico da Piezeletricidade

Podemos definir a piezeletricidade como a eletricidade ou polarização elétrica produzida por uma tensão ou tração mecânica (deformação), sobre certos minerais que apresentam estrutura cristalina com ausência de centro de simetria, tal como o quartzo. Estes cristais que possuem estas propriedades elétricas especiais são denominados “cristais piezelétricos”.

De acordo com **Cady**<sup>(9)</sup>, foi Coulomb o primeiro a conjecturar que, através da aplicação de uma pressão sobre um material específico, fosse possível a produção de eletricidade. Por volta de 1820, **Becquerel**<sup>(a)</sup> realizou alguns experimentos mostrando que alguns cristais exibiam tais efeitos elétricos, quando submetidos à compressões. Embora outros cientistas tenham tido contato com as “propriedades piezelétricas”, foram os irmãos **Pierre & Jacques Currie** que ficaram com o crédito de serem os primeiros a observar e investigar tais propriedades, em 1880<sup>(b,c)</sup>.

Os irmãos Curie notaram que quando lâminas planas de alguns cristais, incluindo-se o quartzo natural, tinham suas faces comprimidas,

Becquerel, A.C. **Bull. Soc. Philomath.**, v.7, p.149, 1820 (apud ANDRADE<sup>27</sup>, 1992)<sup>a</sup>

Maarsen. F.W.; Smit, M.C.; Matze, J. **Recueil**, v.76, p.713, 1957 (apud ANDRADE<sup>27</sup>, 1992)<sup>b</sup>

Curie, J.; Curie, P. **Bull. Soc. Min. Paris**, v.3, p.90, 1880 (apud ANDRADE<sup>27</sup>, 1992)<sup>c</sup>

eram produzidas cargas elétricas sobre as superfícies deformadas, sendo as mesmas proporcionais à pressão aplicada. Em 1881 eles observaram o efeito oposto, o qual já havia sido previsto pelo físico francês **Lippman**<sup>(d)</sup> tendo por base os princípios da conservação da energia, ou seja, que a aplicação de uma diferença de potencial (campo elétrico alternado) sobre as faces de um cristal de quartzo provocava distorções físicas (vibrações) no mesmo e, que o coeficiente piezelétrico deste material tinha o mesmo valor para os efeitos diretos e inversos. Observaram ainda que, o cristal, quando submetido a uma breve carga elétrica, vibrava mecanicamente por um curto período até o equilíbrio físico ser restabelecido.

Somente sólidos iônicos cristalinos com estruturas que não apresentam centro de inversão podem apresentar o fenômeno da piezeletricidade<sup>(10)</sup>. Isso pode ser ilustrado considerando-se uma molécula de um sólido iônico hipotético, que apresente três dipolos elétricos de igual grandeza (a intervalos de  $120^\circ$ ) quando em equilíbrio. Pela simetria, o momento dipolar resultante da molécula reduz-se a zero. Contudo, uma aparecerá uma resultante se a molécula for esticada ou comprimida ao longo de uma direção paralela ou perpendicular a um dos três vértices, causando uma distorção, o que produzirá uma contração (ou alongamento) do cristal paralela à direção do campo. Nos trabalhos de **Cady**<sup>(9)</sup> podem ser vistos os primeiros tratamentos matemáticos deste efeito.

Uma vez dependente da assimetria do cristal, a piezeletricidade fica excluída para todas aquelas estruturas cristalinas que contenham um centro de simetria. Assim, através de estudos cristalográficos tornou-se possível prever a existência de tal fenômeno. Desta forma, dos trinta e dois grupos de pontos tridimensionais, apenas vinte e uma classes não apresentam centro de simetria. Porém, uma destas últimas é altamente simétrica em outros aspectos, restando apenas vinte possíveis classes piezelétricas. Além do quartzo, outros materiais conhecidos que apresentam essa propriedade

são: Sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio), dihidrogenofostato de potássio, dihidrogenofosfato de amônio e a turmalina (silicato complexo de boro e alumínio, com magnésio, ferro ou metais alcalinos).

Até 1914, a piezeletricidade permaneceu como uma curiosidade científica. Contudo, necessidades impostas pela primeira guerra mundial fizeram com que pesquisas mais aprofundadas fossem realizadas sobre as aplicações práticas da piezeletricidade. Assim, podemos citar **Hankel, Lippman, Cady, Langevin & Nicolson**<sup>(9,11)</sup>. Langevin utilizou lâminas de quartzo como emissores e receptores sólidos de ondas de altas frequências sob a água, desenvolvendo o “método do eco”, que se tornou valioso na localização de objetos submersos e na exploração do fundo dos oceanos<sup>(12)</sup>. O primeiro dispositivo transmissor ultra-sônico, usado para detectar submarinos, só seria aperfeiçoado mais tarde, durante a segunda guerra mundial.

Neste mesmo período, Nicolson (Bell Telephone Laboratories) construiu diversos aparelhos, dentre eles, microfones, alto-falantes, fonógrafos, gravadores e fonocaptadores, utilizando um cristal de Rochelle como elemento controle<sup>(e)</sup>. Desenvolveu, também, o primeiro oscilador controlado por meio de um cristal.

Cady desenvolveu o ressonador piezelétrico de quartzo e seus vários usos como estabilizador, oscilador e filtro seletivo de frequências<sup>(9,11)</sup>. Ao longo dos anos, os cristais foram empregados em interferometria<sup>(13)</sup>, como sensores para umidade<sup>(f)</sup>, em medidas de temperatura<sup>(14)</sup>, medidas de espessuras de filmes metálicos evaporados<sup>(15)</sup>, geração de ondas ultra-sônicas<sup>(11)</sup>, monitoração de pressões gasosas<sup>(g,16)</sup>, adsorção<sup>(17)</sup> e temperatura de condensação de gases<sup>(18)</sup>, detecção de hidrocarbonetos, vapores polares, água e compostos de enxofre (primeiras aplicações analíticas)<sup>(19)</sup>, estudos de quimissorção<sup>(20)</sup>, estabilidade de oxidação de elastômeros<sup>(21)</sup>, velocidade

NICOLSON, A. M. **Proc. AIEE**, v.38, p.1315, 1919 (apud TERUEL<sup>61</sup>, 1999)<sup>e</sup>

GJESSING, D.T.; HOLM, C.; LANES, T. **Electron. Lett.**, v.3, p.156, 1967 (apud TERUEL<sup>61</sup>, 1999)<sup>f</sup>

PACY, D.J. **Vacuum**, v.9, p.261, 1959 (apud ANDRADE<sup>29</sup>, 1991)<sup>g</sup>

de corrosão de filmes metálicos<sup>(22)</sup> e detecção seletiva de vários poluentes ambientais<sup>(23)</sup>.

Nos dias atuais, os dispositivos piezelétricos são largamente utilizados como transdutores eletromecânicos e como osciladores altamente estáveis para o controle da frequência (comunicações e aparelhos eletrônicos).

Observa-se, também, que as propriedades piezelétricas são utilizadas em aparelhos eletrônicos comuns, tais como, antenas, acendedores de fogões, relógios, ignição dos flashes de certas câmeras fotográficas, rádios, microfones, telefones, aparelhos para audição e GPS dentre muitos outros.

#### **I.4 – Quartzo**

O quartzo puro tem aparência límpida ou transparente e, quando encontrado no estado natural, possui a forma de prismas de seis faces, freqüentemente com terminações piramidais e é denominado cristal de rocha. Em sua composição são encontrados silício e oxigênio ( $\text{SiO}_2$ ), sendo assim um mineral que pertence à classe dos silicatos. Quando certas impurezas, tais como metais, se alojam dentro dos cristais de rocha, o quartzo assume uma variedade de cores diferentes, em que os mais comuns são a ametista (violeta), a citrina (amarelo) e o quartzo rosa. Algumas variedades de quartzo podem ser vistas nas **figuras 1, 2, 3 e 4**.

O quartzo constitui mais de 12% da crosta terrestre e é um dos minerais de maior ocorrência no planeta, podendo ser encontrado em forma de cristais de até 150 kg, em grandes massas, cobrindo extensas áreas ou em grãos finíssimos. É um mineral muito comum em rochas sedimentares (rochas formadas pelo acúmulo de fragmentos de rochas antigas, conchas e esqueletos de criaturas marinhas), sendo portanto, muito comum em arenitos, rios e praias. Pode, também, ser encontrado em cavidades de

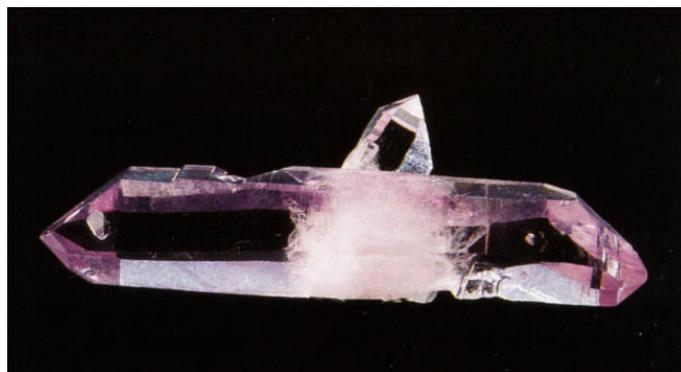
rochas chamadas geodos. Os geodos são rochas que, vistas de fora, parecem maciças. Porém são ocas, tendo as paredes internas revestidas de cristais de quartzo.

O quartzo se transforma em cristais quando as rochas fundidas, ricas em silício, esfriam<sup>(24)</sup>. Cavidades com até 50 toneladas de cristais bem formados foram encontrados na Alemanha. O Brasil possui grandes cristais de quartzo, dos quais, mais de 1000 toneladas (quartzo transparente) foram garimpadas durante a Segunda Guerra Mundial, para uso em rádios. É o mais duro de todos os minerais comuns e não é facilmente alterado por variações climáticas ou pela umidade. Seus cristais puros são brilhantes, transparentes, límpidos, duros e de aparência vítrea. Apresenta densidade 7,65 g/mL e ponto de fusão de 1750°C. O quartzo alfa cristaliza-se em temperaturas abaixo de 573°C, transformando-se no quartzo beta entre 573°C e 870°C<sup>(25)</sup>. Neste trabalho, nosso interesse está voltado, principalmente, ao quartzo alfa, que é normalmente chamado apenas de “quartzo”.

Os cristais puros são empregados em trabalhos ornamentais, na fabricação de lentes de precisão para instrumentos ópticos, cubetas e em tubos de raios ultravioletas (fontes). Devido às suas propriedades piezelétricas, podemos citar, como principais aplicações, seu uso no rádio, produção de som de ondas curtas, televisão e radar. Além disso, tem sido utilizado largamente como detector (microbalança de cristal de quartzo), devido às suas características particularmente desejáveis, tais como, insolubilidade em água e resistência às altas temperaturas (579°C), sem perder suas propriedades piezelétricas<sup>(26)</sup>, estabilidades mecânica, química e física.



**Figura 1 – Ametista: cristal violeta pertencente à família do quartzo.**



**Figura 2 – Ametista.**



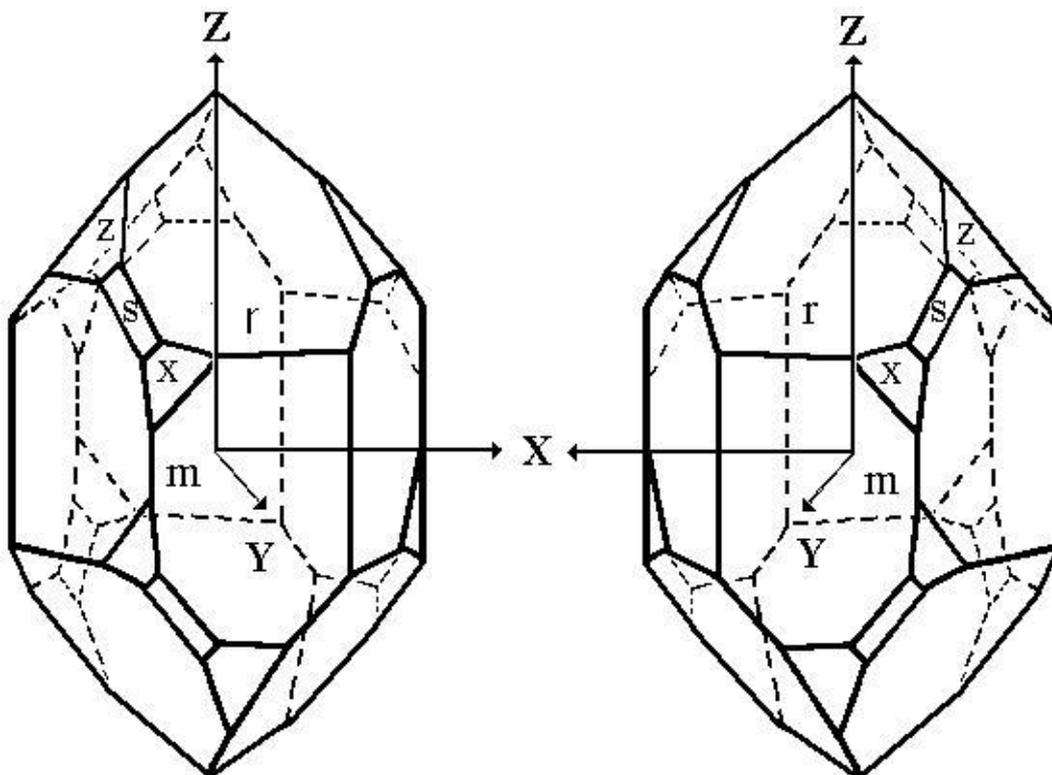
**Figura 3 – Quartzo transparente.**



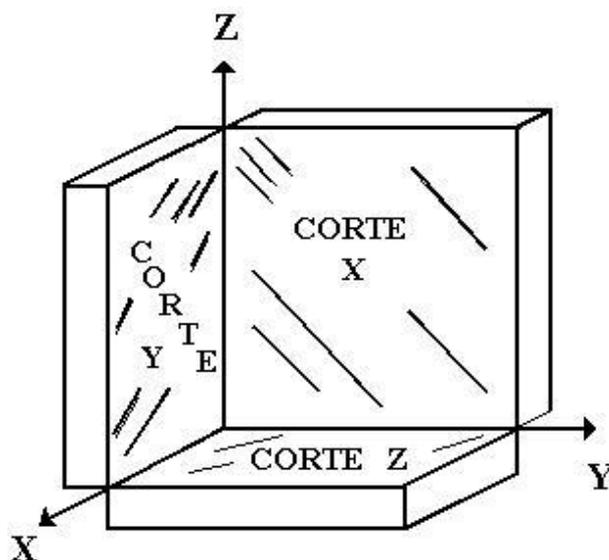
**Figura 4 – Cristais de quartzo contendo ferro como impureza.**

O quartzo é enantiomorfo, sendo os seus cristais encontrados na natureza sob as duas formas (**figura 5**).

Com o avanço dos estudos sobre a piezeletricidade, foi observado que as propriedades vibratórias dos cristais podiam ser alteradas dependendo do tipo de corte laminar dos mesmos. Vários pesquisadores encontraram que a frequência ressonante podia tornar-se independente da temperatura, se as lamelas fossem retiradas sob um certo ângulo (direção). O termo “corte” é usado para designar a direção da normal em relação à face maior. Portanto, um corte X tem sua direção normal (espessura) paralela ao eixo x (**figura 6**).



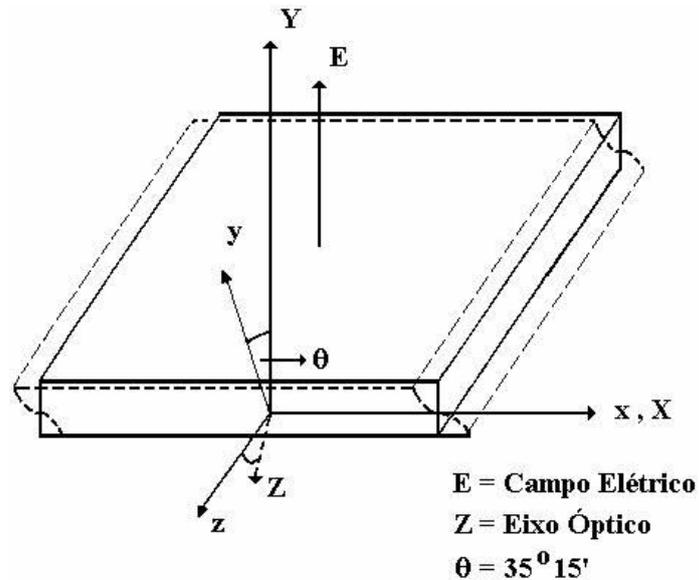
**Figura 5 – Formas enantiomórficas do cristal de quartzo alfa, no sistema de eixos Ortogonais<sup>(27)</sup>.**



**Figura 6 – Cortes laminares simples de cristais<sup>(27)</sup>.**

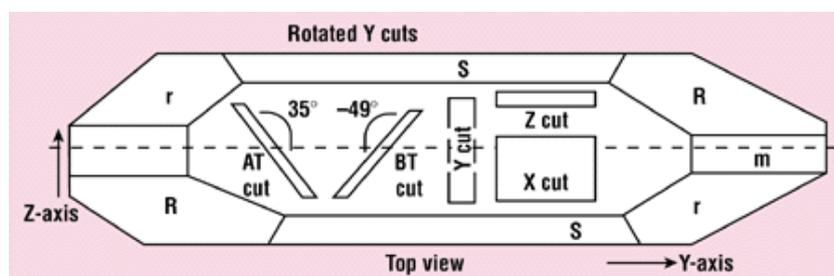
Uma lâmina de cristal pode ter muitos modos de vibrações ou padrões de ondas fixas nas frequências ressonantes. Para a maioria dos pesquisadores, uma lamela sólida retangular pode exibir três tipos fundamentais de vibrações diferentes, a saber: longitudinal (extensional), lateral (transversal e flexural) e torsional<sup>(10)</sup>.

Para que o cristal vibre num modo particular e ocorra a supressão de todos ou outros modos não desejáveis, a placa de cristal deve ser cortada seguindo orientação cristalográfica específica e com formato adequado. O modo de vibração mais sensível do quartzo é o transversal de espessura (thickness-shear mode - TSM) de alta frequência, sendo portanto, o modo utilizado em trabalhos analíticos que utilizam a microbalança de cristal de quartzo. Neste modo, as partículas movem-se em uma direção paralela à frente de onda (**figura 7**, plano xz) ou em direção perpendicular àquela do seu corte Y (espessura).



**Figura 7 – Modo de vibração transversal de espessura de alta frequência<sup>(27)</sup>.**

Quando se deseja que uma lâmina de quartzo oscile apenas no modo transversal de espessura, o ângulo de corte, em relação aos seus eixos cristalográficos, deve ter um valor específico. As **figuras 8a e 8b** mostram, esquematicamente, os possíveis ângulos de corte, e na **figura 9** podem ser vistos seus diferentes modos de vibração. Para o modo de vibração em questão (thickness-shear mode), são empregados os cortes AT e BT<sup>(12, 28, 29)</sup>.



**Figura 8a – Ângulos de corte em relação aos eixos cristalográficos do cristal de quartzo.**

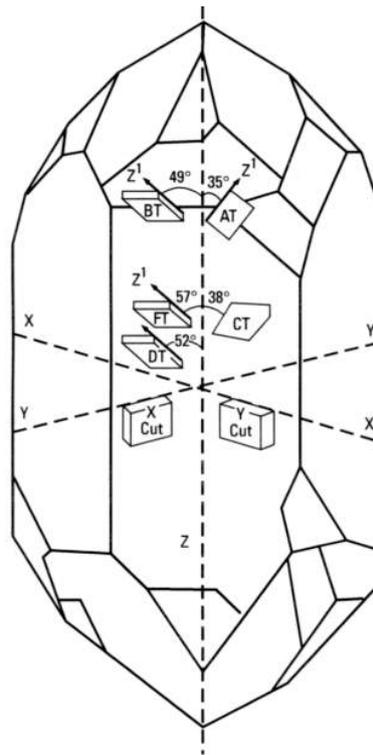


Figura 8b – Ângulos de corte em relação aos eixos cristalográficos do cristal de quartzo<sup>(30)</sup>.

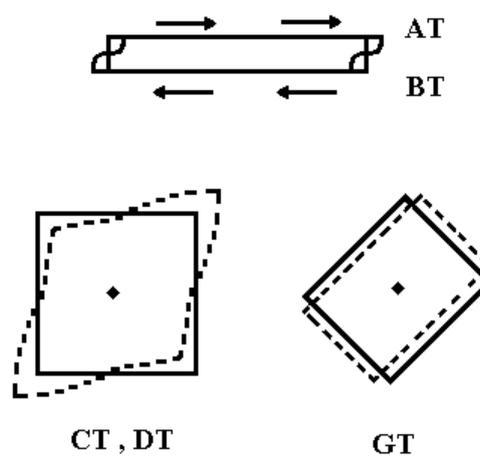


Figura 9 – Diferentes modos de vibração de acordo com o tipo de corte.

### **I.4.1 – Oscilador de Cristal de Quartzo Piezelétrico**

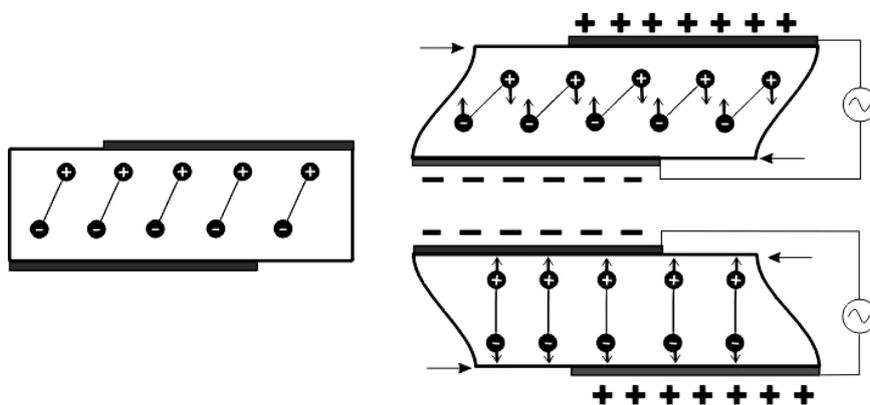
As frequências ressonantes de um sistema vibracional mecânico típico dependem de alguns parâmetros físicos, entre eles da massa total do corpo vibratório. Desta forma, quando se adicionam ou retiram-se substâncias deste corpo oscilante, sua massa total irá sofrer variação. Como consequência, uma mudança em sua frequência de oscilação pode ser observada, sendo este fenômeno a base fundamental das microbalanças de cristal de quartzo (QCM).

Um sistema vibracional, para ser utilizado na determinação de massa, deve obedecer certos critérios:

- 1- o sistema ressonante deve ser facilmente excitado, preferencialmente por meios elétricos;
- 2- o sistema deve ter frequências ressonantes bem definidas, para que possam ser determinadas rapidamente;
- 3- as alterações ambientais (flutuações de temperatura ou pressão, presença de campos magnéticos, etc.) não devem causar distúrbios significantes, comparados aos efeitos causados pela troca de massa;
- 4- um dispositivo para medir frequência pode ser acoplado ao conjunto, sem significativa perturbação;
- 5- para a sensibilidade de massa requerida, o sinal medido deve ser maior que os ruídos e,
- 6- a existência de uma equação que relacione de forma analítica a troca de massa ocorrida com a correspondente alteração de frequência ressonante.

Os osciladores de alta frequência feitos com lâminas de cristal de quartzo apresentam todas essas exigências, desde que tenham sido confeccionados seguindo as orientações cristalográficas específicas. São pequenos fisicamente e muito estáveis quimicamente, vibrando de maneira

independente da temperatura numa faixa ampla. Com os eletrodos colocados diretamente sobre as superfícies dos cristais e ligados a um circuito elétrico adequado (amplificador e realimentação), pode-se construir osciladores com suas freqüências de ressonâncias máximas medidas eletronicamente. Para que o oscilador vibre, a fonte de alimentação deve ser de corrente alternada. Assim, quando a voltagem tem um determinado sentido, o cristal distende-se, retornando à posição original quando a tensão torna-se zero. Quando a voltagem assume sentido inverso ele distende para o lado oposto, como pode ser visto na **figura 10**. Como os átomos dos cristais tem uma freqüência natural de vibração, se a freqüência da voltagem for a mesma da freqüência natural do cristal, ele entra em ressonância, ou seja, a amplitude da vibração mecânica alcançará um máximo e o cristal oscilará com a máxima intensidade.



**Figura 10 – Representação do efeito piezelétrico. Uma reorganização dos dipolos do material piezelétrico, devido ao campo elétrico, resulta na deformação transversal do cristal<sup>(30)</sup>.**

### 1.4.2 – Relação Quantitativa entre Freqüência e Massa

A diminuição da freqüência de vibração de um cristal piezelétrico devido à deposição de uma pequena massa de material em sua superfície é um fenômeno conhecido há bastante tempo. Muitos anos atrás, quando os sistemas de comunicação estavam se desenvolvendo, era comum colocar grafite ou tinta sobre a superfícies dos cristais de quartzo para diminuir sua freqüência de vibração. Quanto maior a massa ou tinta aplicada à superfície do cristal, menor a freqüência de vibração do mesmo. Contudo não se conhecia nenhuma relação quantitativa entre massa depositada e diminuição da freqüência de vibração. Apenas em 1959 é que surgiram trabalhos publicados por **Lostis**<sup>(31)</sup>, **Stockbridge**<sup>(32)</sup> e **Sauerbrey**<sup>(33,34)</sup> propondo equações matemáticas que relacionavam massa e freqüência. Estas equações foram deduzidas para um cristal de quartzo em corte AT e no modo de vibração transversal de espessura (TSM). Assim, conforme Sauerbrey:

$$(1) \quad \Delta F = -2,3 \cdot 10^6 F_0^2 \Delta M / A$$

sendo:  $\Delta F$  = variação de freqüência devido à massa depositada no cristal (**Hz**);

$F_0$  = freqüência ressonante da lâmina cristalina de quartzo (**MHz**);

$\Delta M$  = massa total depositada nas faces do cristal (**g**) e

$A$  = área ativa do eletrodo<sup>(35)</sup>, ou seja, de apenas uma das faces (**cm<sup>2</sup>**).

### 1.4.3 – Algumas Aplicações Analíticas

A aplicação analítica dos cristais piezelétricos “recobertos” aconteceu a partir de 1964, quando **King**<sup>(19,36-38)</sup>, trabalhando com substâncias usadas como fases estacionárias em cromatografia, recobriu os eletrodos com tais substratos detectando e quantificando os afluentes gasosos. Utilizando a equação de Sauerbrey, King estimou em 1 ng o limite teórico de detecção, batizando o dispositivo de “detector piezelétrico de sorção”, uma vez que o fenômeno de captação é provavelmente, uma combinação de adsorção e absorção.

Devido à sua elevada sensibilidade, seletividade e robustez, tal detector revelou-se ideal para muitos propósitos analíticos, mostrando-se especialmente aplicável em baixas temperaturas, sendo possível a análise de compostos normalmente instáveis acima da temperatura ambiente.

Recobrando os cristais com peneiras moleculares, polímeros higroscópicos, sílica gel e líquidos polares, King desenvolveu o primeiro detector de umidade capaz de acusar 0,1 ppm de vapor de água no ar.

Sem dúvida, para o desenvolvimento de novos métodos analíticos, na década de setenta, **Guilbault & colaboradores**<sup>(39-49)</sup> deram uma grande contribuição, principalmente, no estudo de vários poluentes gasosos.

Ao longo dos anos, pesquisas intensas foram realizadas e conduziram ao desenvolvimento de muitos detectores de fase gasosa para vapores orgânicos, poluentes ambientais e detectores cromatográficos. Segundo O’Sullivan & Guilbault<sup>(50)</sup> o primeiro imunossensor de fase gasosa foi descrito por **Guilbault & Ngeh-Ngwainbi**, e também **Fawcett et al.** (1988) foram os primeiros a descrever um biossensor para DNA. Esta área tem chamado muito a atenção dos pesquisadores, pois o uso de anticorpos atuando como *coating* oferece uma inerente biosseletividade ao método.

Assim, os detectores de cristais piezelétricos são de grande importância em Química Analítica, possuindo inúmeras aplicações, uma

vez que se encontram trabalhos no campo da enzimologia e imunológica, usando proteínas e anticorpos como substratos captivos<sup>(51,52)</sup>. Em bioquímica podemos encontrar trabalhos onde análises de alimentos, ambientais e clínicas são realizadas utilizando-se as microbalanças de cristal de quartzo como biossensores<sup>(53)</sup>.

Portanto, tais detectores são bastante versáteis e poderiam ser utilizados, por exemplo, para monitorização constante de um ambiente de trabalho, no qual a atmosfera poderia ser analisada em tempo real.

## **I.5 – Benzeno**

Descoberto em 1825 por Faraday, que o isolou de gás de iluminação, o benzeno é um líquido incolor, estável à temperatura ambiente e pressão atmosférica normal (760 mmHg). Possui odor aromático, ponto de ebulição relativamente baixo (80,1°C) e alto valor de pressão de vapor, o que faz com que o benzeno evapore rapidamente à temperatura ambiente. Além disso, é um líquido altamente inflamável. A **tabela I** mostra algumas propriedades adicionais desta substância.

### **I.5.1 – Alguns Métodos Analíticos para Detecção do Benzeno**

Dependendo da sensibilidade e dos níveis esperados, o benzeno pode ser detectado por cromatografia gasosa (CG) utilizando ionização de chama, fotoionização ou espectrometria de massa como detector. Em ambientes de trabalho, a amostragem envolve a coleta do benzeno por adsorção ao carvão, com posterior dessorção e análise em GC/MS (cromatografia gasosa acoplada com detector por espectrometria de massa)<sup>(54)</sup>.

**Tabela I – Algumas principais propriedades físicas e químicas do benzeno<sup>(54)</sup>**

Forma física (20 °C)	líquido límpido incolor
Massa molecular relativa	78,11
Ponto de ignição	-11,1 °C
Ponto de fusão	5,5 °C
Ponto de ebulição (760 mmHg)	80,1 °C
Densidade	0,878 g mL <sup>-1</sup>
Densidade de vapor relativa (ar = 1)	2,7
Pressão de vapor (26 °C)	13,3 kPa
Solubilidade:	
água (25 °C)	1800 mg L <sup>-1</sup>
solventes não aquosos	miscível com a maioria
Limite de odor	4,8 – 15,0 mg m <sup>-3</sup>

O benzeno é um composto orgânico que ocorre na natureza como um dos componentes do petróleo (1 – 4%), podendo ser encontrado na água do mar (0,8 µg/litro) nas vizinhanças de depósitos de petróleo e gás natural<sup>(7)</sup>.

A queima de combustíveis nos automóveis (exceto os movidos a álcool), a operação de reabastecimento de automóveis (nos postos de combustíveis) e as emissões industriais são fontes antropogênicas de benzeno. A primeira delas (queima de combustível nos automóveis) é, provavelmente, a de maior relevância.

O cigarro também contribui para a poluição ambiental, devido à combustão incompleta do material orgânico do tabaco. Sua fumaça contém mais de 4700 compostos diferentes, seja na forma gasosa, seja na forma particulada, tais como nicotina, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, formaldeído, estireno, cloreto de vinila, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, acroleína e benzeno, sendo muitos destes compostos carcinogênicos. Dependendo do

tipo do tabaco, a concentração média de benzeno que está presente na fumaça do cigarro pode variar de 40 à 50  $\mu\text{g}$  por unidade<sup>(54)</sup>. Desta forma, um fumante ativo que consome um maço de cigarros por dia (20 cigarros), estará inalando cerca de 700 à 800  $\mu\text{g}$  de benzeno diariamente.

## I.6 - Amônia

A amônia é um gás incolor à temperatura ambiente, possuindo odor muito forte. Consideravelmente mais leve que o ar, sua densidade relativa é de 0,5963. Com ponto de fusão de  $-77,7^{\circ}\text{C}$  e ponto de ebulição  $-33,4^{\circ}\text{C}$ , apresenta-se na forma gasosa em temperatura ambiente, sendo bastante solúvel em água, uma vez que à  $20^{\circ}\text{C}$  e 1 atmosfera, 702 volumes deste gás podem ser dissolvidos em um volume de água, originando uma solução alcalina. Porém, pode ser removida com facilidade da água levando-se esta à fervura<sup>(55)</sup>. Pode formar misturas explosivas com o ar, a temperatura e pressão ambientes, se estiver presente em concentrações de 16 – 27% em volume. Os produtos da combustão são, principalmente, nitrogênio e água, com traços de nitrato de amônio e dióxido de nitrogênio<sup>(56)</sup>. Algumas propriedades físicas e químicas deste gás podem ser vistas na **tabela II**.

Produzida pelo processo Haber-Bosch, que combina diretamente  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ , usando ferro como catalisador (misturado com  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  e outros óxidos) a  $450^{\circ}\text{C}$  e 270 atm de pressão<sup>(57)</sup>, a amônia é utilizada em grandes quantidades no mundo todo, encontrando aplicações tais como: fabricação de plástico, explosivos<sup>(56)</sup>, fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes, agente neutralizador na indústria do petróleo e gás de refrigeração em sistemas industriais, devido ao seu alto poder refrigerante e baixo potencial de destruição da camada de ozônio, sendo utilizada para substituir os compostos orgânicos clorofluorcarbono (CFC)<sup>(55)</sup>.

A amônia é uma base, sendo esta propriedade muito importante para sua característica de coordenar metais do bloco *d*. Contudo, não se pode esquecer que, embora a amônia seja comumente referida como uma base, ela possui prótons, podendo também atuar como um ácido de Lewis quando participa nas ligações de hidrogênio. No estado líquido atua como solvente, onde as reações com metais alcalinos são bastante relevantes, resultando em solução alcalina fortemente redutora, contendo íons metálicos e elétrons solvatados:



Em ambientes fechados, o grande problema da amônia para o homem é o vazamento nos sistemas de refrigeração, representando assim, um risco à saúde das pessoas que trabalham nestes locais. O limite olfativo do ser humano, para a detecção deste poluente, é em média de 55 ppm (37,6 mg m<sup>-3</sup>). Um trabalhador pode ser exposto, diariamente, a 30 ppm de amônia durante 8h de trabalho. Apenas algumas dezenas de ppm deste gás são necessários para produzir um odor extremamente desagradável. Porém, com a perda de sensibilidade específica do olfato, após algum tempo de permanência em ambientes contaminados por amônia, sistemas de detecção química fáceis de operar, de baixo custo e resposta rápida<sup>(55)</sup>, capazes não somente de detectar, mas também, quantificar os níveis deste poluente, são imprescindíveis.

A amônia pode ser determinada utilizando-se vários métodos, tais como potenciométrico<sup>(58)</sup>, injeção em fluxo<sup>(59)</sup> e método de amostragem difusiva (diffusive sampling method)<sup>(60)</sup> dentre outros. Contudo, estes métodos envolvem etapas complicadas e pré-tratamentos. Na literatura mais recente, encontram-se também métodos de determinação de amônia utilizando sensor piezelétrico<sup>(61,62,63)</sup>. Assim, neste trabalho, procurou-se desenvolver e utilizar um sensor piezelétrico de quartzo para a detecção destes poluentes gasosos.

**Tabela II – Algumas principais propriedades físicas e químicas da amônia <sup>(56)</sup>**

Ponto de ebulição (1 atm)	-33,4 °C
Ponto de fusão	- 77,7 °C
Densidade (gás)	0,7714 g L <sup>-1</sup>
Pressão de vapor (25°C)	10 atm
Temperatura crítica	132,45 °C
Pressão crítica	112,3 atm
Solubilidade em água (1 atm):	
0 °C	895 g L <sup>-1</sup>
20 °C	529 g L <sup>-1</sup>
40 °C	316 g L <sup>-1</sup>
60 °C	168 g L <sup>-1</sup>

## II - OBJETIVOS

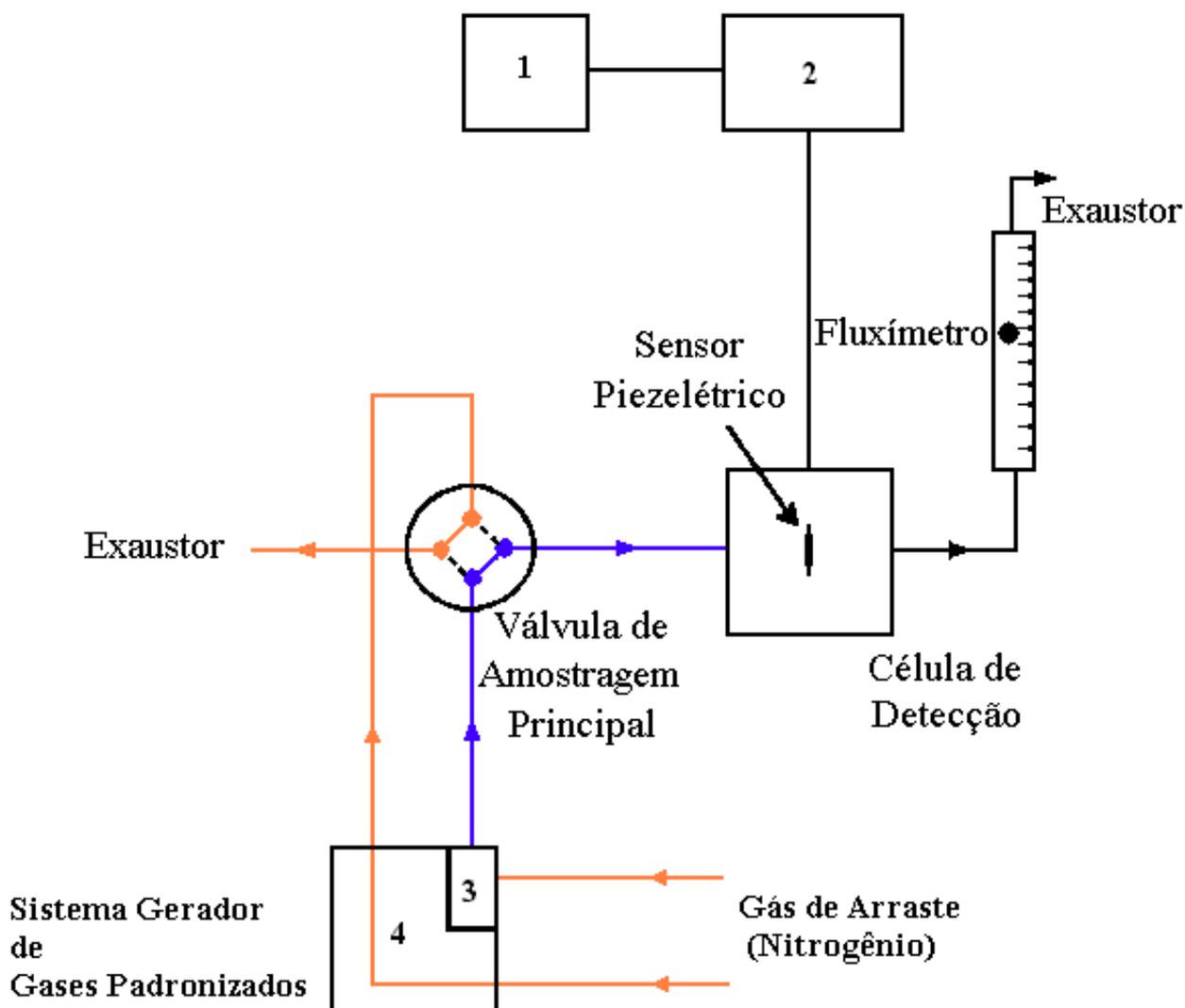
Levando em consideração que há uma crescente necessidade de detectores portáteis, de baixo custo, fácil manuseio, sensíveis e seletivos, que tenham a capacidade de medir, com precisão e exatidão, os diferentes poluentes gasosos em uma análise ambiental ou de higiene industrial; a existência de uma relação linear entre a variação de frequência e a massa (concentração de poluentes gasosos) aderida ao substrato captor (*coating*), o que faz com que o cristal piezelétrico possa ser utilizado como um detector analítico de sorção e que a frequência é provavelmente uma das quantidades físicas básicas mais exatamente mensurável<sup>(28)</sup>, os objetivos

gerais deste projeto foram estudar, desenvolver e avaliar substratos captadores para vapores de benzeno e amônia, visando a possível monitorização, detecção e quantificação destas substâncias no ar atmosférico, utilizando sensores piezelétricos.

### III – PARTE EXPERIMENTAL

A **figura 11** representa um diagrama de bloco do arranjo experimental.

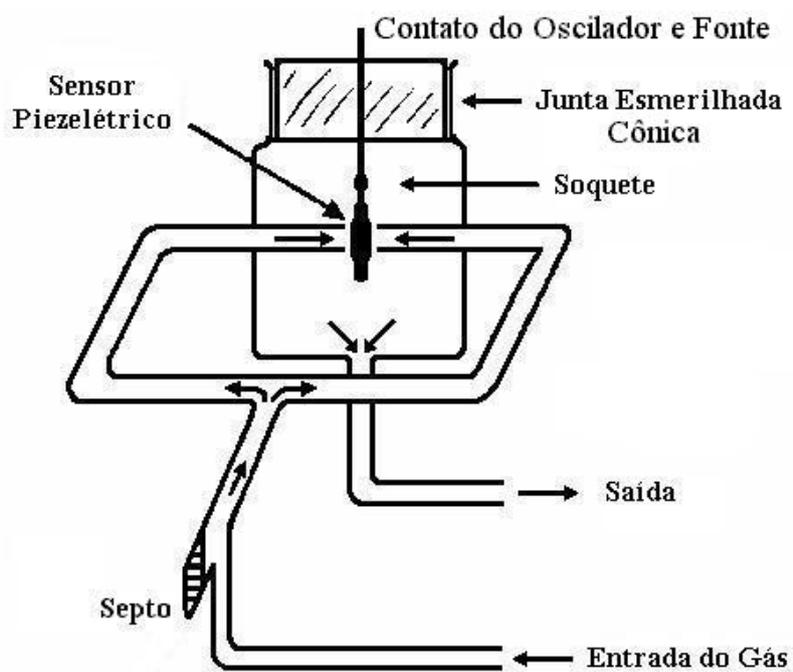
O cristal piezelétrico, após ser recoberto com o filme adequado, é colocado em um compartimento de vidro (célula), ficando suas faces expostas ao fluxo de vapores (gás de arraste puro ou com os poluentes), ligado a um oscilador transistorizado OT-13 (International crystal Mfg. Co., Oklahoma City, OK), que o mantém vibrando em sua frequência ressonante fundamental. O oscilador é alimentado por uma fonte reguladora de voltagem (Heathkit, modelo IP-2728), ajustada para aplicar 9 volts dc. A frequência de saída do oscilador (e, conseqüentemente, do cristal) foi monitorada por um freqüencímetro digital FC2015 Goldstar, com sensibilidade de  $\pm 1,0$  Hz (8 dígitos).



**Figura 11 – Arranjo experimental – (1) medidor de frequência; (2) oscilador e fonte reguladora de voltagem; (3) câmara contendo o tubo de permeação com poluente e (4) forno com temperatura regulável e controlada.**

A configuração da célula detectora, conforme **figura 12**, melhora bastante a sensibilidade do sistema, facilitando a injeção de amostras quando necessário (testes preliminares sobre afinidade da película ou

estudos sobre possíveis interferentes). O aumento da resposta acontece porque o fluxo gasoso afluente é dividido em duas partes iguais, as quais atingem direta, frontal e simultaneamente ambas as faces do eletrodo (cristal) revestido, melhorando a interação entre poluente e a película captora.

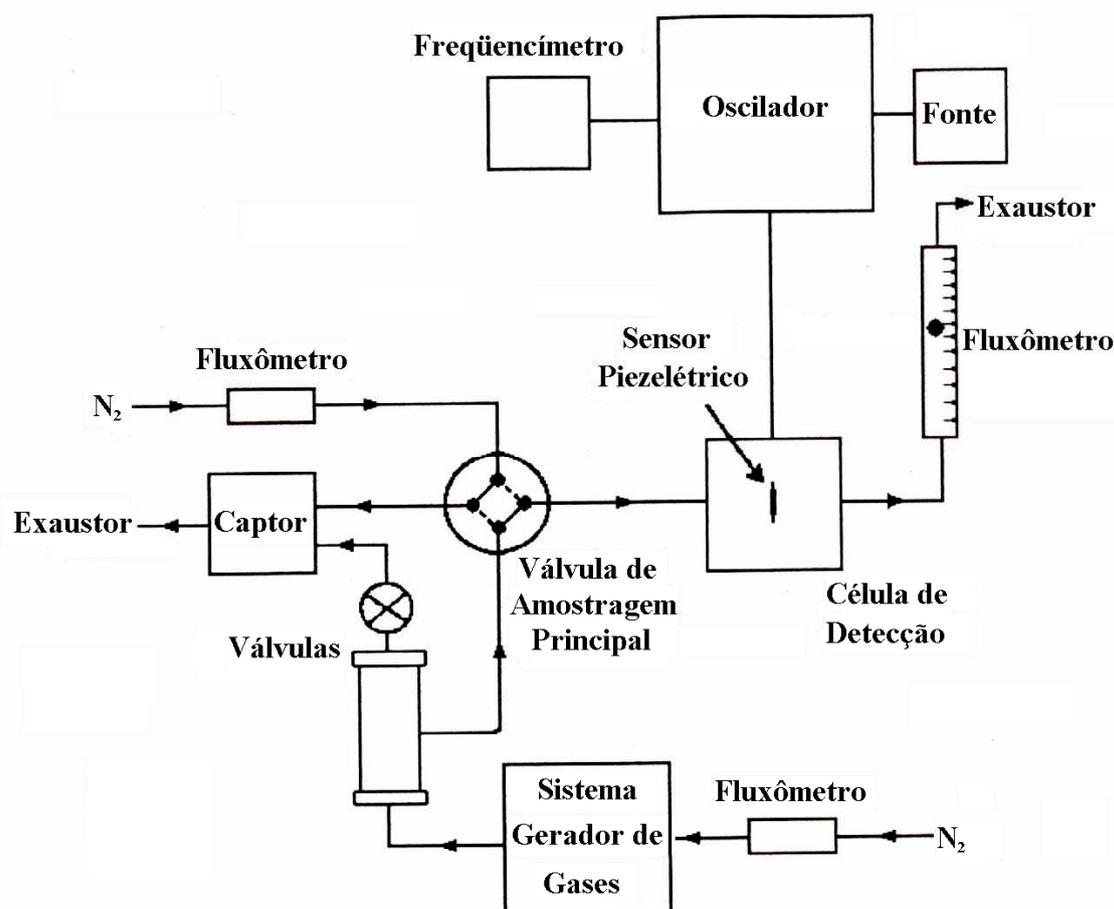


**Figura 12 - Detalhes da célula detectora mostrando o sensor de perfil.**

A célula foi feita partindo de uma junta fêmea de vidro esmerilhado Pyrex<sup>®</sup> 24/40. A tampa de teflon, torneada conicamente, ajusta-se perfeitamente à junta de vidro e contém dois fios duros de aço inoxidável atravessados, que permitem o contacto entre o cristal e o oscilador. Nas extremidades inferiores dos fios, localizadas na parte interna da célula, foi soldado um pequeno soquete para receber os pinos do suporte cerâmico onde o cristal foi acomodado. Este arranjo permite um rápido encaixe ou

retirada do sensor durante os estudos. Nas extremidades externas dos fios, o oscilador com a fonte são conectados por meio de pequenos jacarés.

Para trabalhos com  $H_2S$  e  $SO_2$ , entre outros, realizados pelo grupo<sup>(29)</sup>, onde os poluentes padronizados são gerados utilizando-se tubos de permeação, um arranjo experimental em blocos mais detalhado pode ser visto na **figura 13**.

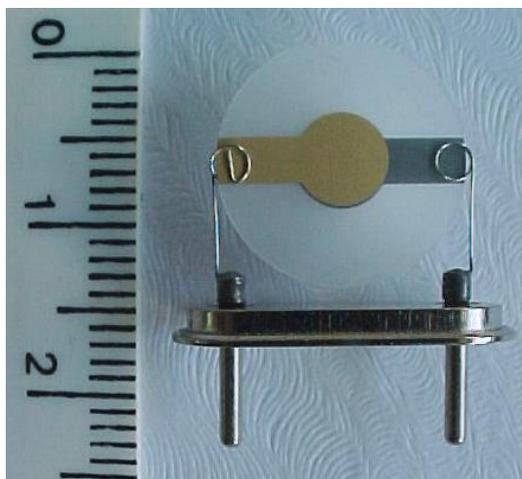
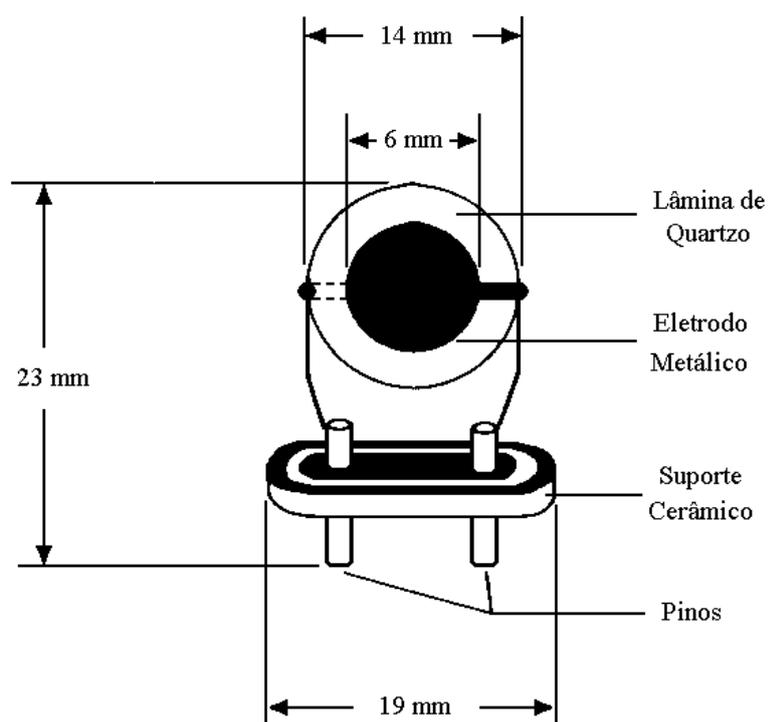


**Figura 13 - Arranjo experimental completo empregado em sistemas contínuos: (1) Medidor de frequência; (2) oscilador e (3) Fonte reguladora de tensão.**

Este é um sistema dinâmico de geração de gases para trabalho em fluxo contínuo. A válvula principal de aço inox com duas posições (90°, Varian<sup>®</sup>) permite alternar o fluxo de entrada na célula detectora – ora com o poluente, ora com o gás de arraste puro. Enquanto um deles passa pelo(s) cristal(is), durante intervalo de tempo controlado, o outro está sendo descartado. Os fluxos gasosos nos diversos pontos da linha são monitorados por fluxômetros devidamente calibrados da Matheson ou Cole-Parmer. Utiliza-se mangueiras de Tygon<sup>®</sup> como tubulação das linhas e conexões de vidro ou plástico (Nalgene<sup>®</sup>). O sistema ou forno “gerador de gases” é um aparelho termostaticado da Kin-Tek (modelo 570), que pode ser ajustado para três valores de temperatura (30 °C, 60 °C e 90 °C).

### III.1 – Cristais Piezelétricos

Os cristais de quartzo utilizados neste trabalho são os de 10 MHz, não polidos, em corte tipo AT, disponíveis comercialmente e montados em suportes de cerâmica, modelo HC-6/U (Universal Sensors), os quais contém um finíssimo depósito (filme) de metal (eletrodo de ouro) em ambos os lados, onde o campo elétrico alternado é aplicado. A lâmina de quartzo possui dimensões que variam de 10 a 16 mm, em formato circular, com aproximadamente 0,15 mm de espessura. O filme de ouro tem espessura de 3.000 a 10.000 Å e diâmetros de 6 a 8 mm. A **figura 14** apresenta um esquema detalhado e uma foto do tipo de cristal de quartzo piezelétrico utilizado.



**Figura 14 – Detalhes de um cristal de quartzo piezelétrico e sua foto, com régua graduada em centímetros, para efeito de comparação.**

### **III.2 – Aplicação dos Substratos Captadores (*coatings*)**

O método de aplicação dos filmes no cristal piezelétrico parece afetar a sensibilidade, a estabilidade e o tempo de vida do detector. Várias técnicas têm sido empregadas pelos pesquisadores, tais como: eletrodeposição, imersão, deposição à vácuo, “pintura” com pequeno pincel ou cotonete<sup>®</sup>, pulverização, “spin coating” e a técnica do espalhamento da “gota”. Neste trabalho, a técnica do espalhamento da gota tem sido empregada devido a maior rapidez, facilidade e boa homogeneidade. Assim, o substrato é dissolvido em um solvente volátil adequado, tal como clorofórmio, éter, etanol ou acetona. Algumas vezes, são feitas misturas de substratos e a solução resultante é, então testada, sendo transferida para o centro dos eletrodos de ouro (de ambos os lados), uma gota da solução. O cristal é colocado numa estufa a 60 – 70°C para que o solvente se evapore completamente, deixando uma película uniformemente espalhada sobre as duas superfícies metálicas. Muitas vezes, o espalhamento é feito manualmente empregando-se um cotonete<sup>®</sup> ou mesmo um bastonete de vidro com sua extremidade curvada.

### **III.3 – Geração de Gases e Vapores Padronizados**

A montagem de um método analítico para determinação de gases ou vapores requer que estes sejam gerados em concentrações exatamente conhecidas, para que seja possível se fazer o estudo de substrato captor (*coating*), sensibilidade, seletividade, intervalo linear de resposta, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão dos resultados.

Existem condições gerais, previamente estabelecidas, para a produção de uma mistura gasosa padrão. Assim, ela deve ser estável, ou seja, manter-se em concentração constante pelo período de tempo necessário para a sua utilização; deve ser reprodutível e com elevado índice

de exatidão; de preferência simples e de fácil operação. Os vários arranjos utilizados para produção de misturas gasosas padronizadas podem ser divididos em duas categorias: os métodos estáticos e os métodos dinâmicos.

Os métodos estáticos são aqueles que utilizam recipiente fechado, contendo um volume conhecido de gás diluente misturado com uma quantidade bem conhecida do componente em estudo (contaminante). Este sistema possui como qualidade a facilidade de operação, simplicidade do material e custo reduzido. Porém, sua maior desvantagem é a adsorção ou permeação do contaminante pelas paredes do recipiente utilizado.

Os métodos dinâmicos são aqueles em que a mistura gasosa de concentração conhecida é produzida continuamente, a partir de um fluxo de gás que é continuamente contaminado pela geração controlada da substância química de interesse. Este sistema tem a vantagem de não ficar limitado pelo volume de mistura gasosa e as perdas por interação com as superfícies são praticamente eliminadas pelo fluxo contínuo, que conduz o sistema a um estado estacionário.

O grau de confiança na exatidão deste método depende, fundamentalmente, da exatidão com que o fluxo do gás diluente é medido e da exatidão das medidas da quantidade de contaminante que é disperso continuamente no diluente.

Como exemplos de métodos dinâmicos para geração de misturas gasosas padronizadas, podemos citar:

- Método da injeção;
- Método da permeação;
- Método da difusão;
- Método da evaporação;
- Método eletrolítico e,
- Método de reações químicas.

Neste trabalho, foram utilizados os métodos da permeação e difusão, devido às suas facilidades, confiabilidade e a disponibilidade de material já existente em nosso laboratório.

### III.3.1 – Método da Permeação

O método da permeação está fundamentado no fenômeno apresentado por algumas espécies químicas que, quando fechadas em um tubo de plástico inerte, escapam por dissolução e permeação, através das membranas plásticas, com velocidade de permeação obedecendo a lei de Fick.

Assim, a velocidade de permeação pode ser expressa por equações que derivam da seguinte:

$$(2) \quad R = DS(P_1 - P_2) A/L \quad , \quad \text{na qual:}$$

R = velocidade de permeação

A = área superficial da membrana

D = coeficiente de difusão

L = espessura da membrana

S = constante de solubilidade

P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub> = pressão parcial (dois lados da membrana)

**O’Keeffe & Ortman**<sup>(64)</sup> foram os primeiros a relatar o uso de um tubo de permeação para a produção de misturas gasosas padronizadas. Alguns tipos de montagens que fazem uso do fenômeno da permeação são mostrados nas próximas figuras.

A concentração padrão do gás gerado, a partir do sistema de permeação, pode ser calculada pela equação:

$$(3) \quad C_{\text{ppm}} = R \cdot 22,4 \cdot 10^6 \cdot T / (F \cdot M \cdot 273 \cdot P) \quad , \quad \text{na qual:}$$

$C_{\text{ppm}}$  = concentração do vapor de calibração (ppm)

$R$  = razão de permeação do tubo (ng/min)

$F$  = vazão do gás de arraste (mL/min)

$M$  = massa molar do material permeante (g/mol)

$T$  = temperatura da câmara de mistura (K)

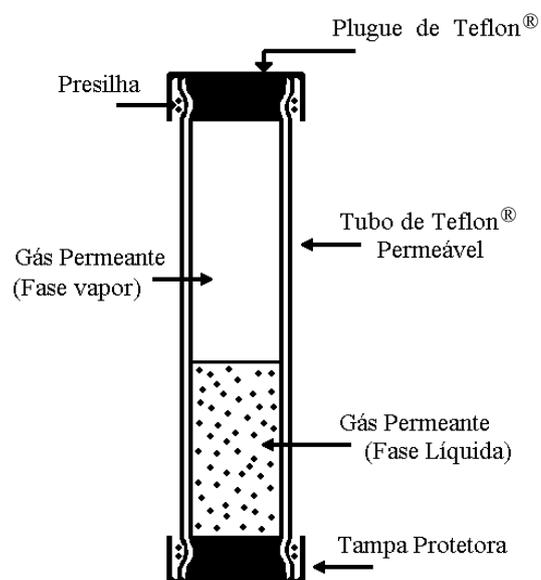
$P$  = pressão do sistema (mmHg)

Simplificando, tem-se:

$$(4) \quad C_{\text{ppm}} = R \cdot K_m / F$$

$K_m$  é o volume molar do gás (na temperatura do experimento) dividido pela massa molar do mesmo. Com esta equação, pode-se calcular as concentrações padrões geradas, do poluente, para diferentes vazões do gás de arraste à uma determinada temperatura.

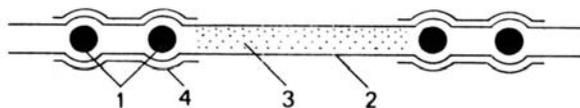
As **figuras 15a e 15b** mostram o esquema do tubo de permeação normalmente utilizado nestes trabalhos. Na **figura 16**, pode-se ver alguns outros dispositivos de tubos de permeação.



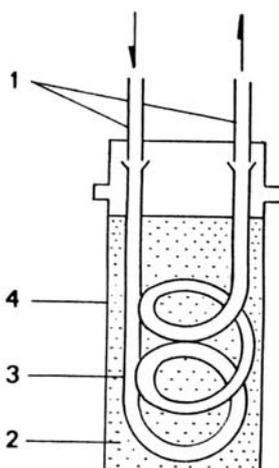
**Figura 15a – Diagrama de um corte transversal de um tubo comum de permeação.**



**Figura 15b – Esquema do tubo de permeação de amônia, confeccionado artesanalmente<sup>(65)</sup>.**

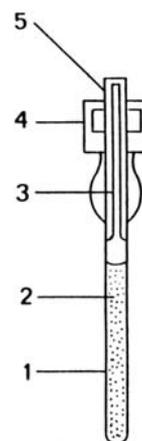


- 1 – esferas de aço
- 2 – tubo de Teflon<sup>®</sup>
- 3 – contaminante
- 4 – colar de reforço



- 1 – entrada e saída de gás
- 2 – líquido contendo o contaminante
- 3 – tubo de Teflon<sup>®</sup>
- 4 - recipiente

- 1 – recipiente de vidro
- 2 – líquido contaminante
- 3 – capilar
- 4 – selo de Teflon<sup>®</sup>
- 5 – zona de permeação



**Figura 16 – Algumas montagens utilizadas para gerar gases padronizados através do fenômeno da permeação<sup>(66)</sup>.**

### III.3.2 – Dedução da Equação para Calcular a Concentração do Poluente

Tomando-se como exemplo um tubo de permeação de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), que possui as seguintes características:

- razão de permeabilidade do tubo (R) = 2875 ng min<sup>-1</sup> (é a velocidade de permeação em ng min<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> que vem certificada e especificada no rótulo do tubo de permeação, multiplicada pelo comprimento do tubo em cm);
- fluxo do gás diluente (F) = 103 mL min<sup>-1</sup> e
- temperatura de trabalho = 30 °C (303 K).

Para se saber a concentração do H<sub>2</sub>S em ppm (parte por milhão) primeiro verifica-se quantos nanogramas de poluente por mL está sendo liberado. Isto é possível dividindo-se R por F.

Assim:

$$2875 \text{ ng min}^{-1} / 103 \text{ mL min}^{-1} \rightarrow 27,913 \text{ ng mL}^{-1} \rightarrow 27,913 \cdot 10^{-9} \text{ g mL}^{-1}$$

Para se calcular qual o volume ocupado por 27,913 10<sup>-9</sup> g mL<sup>-1</sup>, deve-se aplicar a equação dos gases perfeitos:

$PV = nRT \rightarrow PV = mRT/M$ , na qual M = massa molar do H<sub>2</sub>S em g mol<sup>-1</sup>  $\rightarrow V = mRT/MP$ .

$$V = 27,913 \cdot 10^{-9} \cdot 0,082 \cdot 303 / 34,08 \cdot 1$$

$$V = 20,35 \cdot 10^{-9} \text{ L} \rightarrow 20,35 \cdot 10^{-6} \text{ mL}$$

Assim, cada mL de mistura gasosa contém 20,35 10<sup>-6</sup> mL de poluente. Como a concentração em ppm (parte por milhão) significa 1 parte do poluente em 10<sup>6</sup> partes de mistura (v/v), para se encontrar a concentração em ppm basta multiplicar este resultado por 10<sup>6</sup>.

$$C_{\text{ppm}} = 20,35 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6 \rightarrow C_{\text{ppm}} = 20,35 \text{ ppm (v/v)}.$$

Olhando de perto a equação:  $V = 27,913 \cdot 10^{-9} \cdot 0,082 \cdot 303 / 34,08 \cdot 1$  verifica-se que 27,913 é a razão R/F. O valor 34,08 é a massa molar do H<sub>2</sub>S. O valor 0,082.303/1 é o volume molar do H<sub>2</sub>S à 30 °C (temperatura de trabalho).

Assim:  $C_{ppm} = R V_m / F M$ , na qual:  $V_m$  = volume molar do H<sub>2</sub>S (30°C).

Chamando-se  $V_m/M$  de  $K_m$ , tem-se finalmente,

$$C_{ppm} = R K_m / F$$

### III.3.3 – Método da Difusão

O método da difusão baseia-se no princípio de que se pode ter uma fonte produzindo vapor com velocidade constante, quando se controla as condições do processo de difusão do vapor em um meio gasoso estagnado<sup>(66)</sup>. Este fenômeno é um método conveniente de produção de baixas concentrações de vapores em uma corrente de gás de arraste<sup>(67)</sup>.

Os arranjos para produção de misturas gasosas padronizadas, segundo o método da difusão, seguem o esquema básico: (1) um pequeno vaso contendo o componente líquido contaminante, que será a fonte de vapor; (2) um caminho geometricamente bem definido que será percorrido pelo vapor e (3) uma câmara onde se dá a mistura do vapor com o gás de arraste.

O vaso que está sendo utilizado neste trabalho é um tubo de vidro que possui uma parte mais larga com diâmetro de 19 mm e altura de 80 mm, onde fica alojado o contaminante sob forma líquida. Uma outra parte mais estreita, com diâmetro externo de 7,0 mm e um interno de 1,5 mm, é o caminho geometricamente bem definido por onde os vapores passam. O tubo possui uma altura total de 150 mm e é colocado dentro de outro tubo em forma de U, por onde passa o gás de arraste. Por difusão, o gás de

arraste leva os vapores do contaminante. Este sistema é colocado em um banho termostaticado onde, com o controle da temperatura e da vazão do gás de arraste, pode-se gerar uma quantidade padronizada do poluente.

A **figura 17** apresenta o esquema de um tubo de difusão e suas dimensões (fora de escala).

O arranjo experimental que foi utilizado para gerar os vapores de benzeno, no início dos trabalhos quando ainda não se havia adquirido o tubo de permeação, está esquematizado na **figura 18**.

O tubo em U utilizado, que continha duas aberturas laterais, uma para a entrada do gás de arraste e outra para a saída da mistura (gás de arraste mais o contaminante). As duas aberturas superiores permitiam o acesso ao interior do tubo, por onde foram colocadas as pérolas de vidro e o tubo de difusão. Durante a geração de vapores, estas aberturas permaneciam fechadas. As pérolas de vidro serviam de obstáculos para o gás de arraste trocar calor, atingindo o equilíbrio térmico (temperatura do tubo de difusão). Assim, o gás de arraste (nitrogênio) e o poluente eram misturados, ambos à uma mesma temperatura.

Este sistema estava mergulhado em um banho termostaticado à 25 °C, com uma variação de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

Posteriormente, os vapores de benzenos foram gerados com um tubo de permeação certificado, adquirido da empresa Kin-Tek<sup>®</sup>.

Devido ao alto custo destes dispositivos de permeação, para o estudo da amônia utilizou-se um tubo confeccionado artesanalmente (**figura 15b**). Desta forma, algumas adaptações na aparelhagem foram necessárias, uma vez que as dimensões do tubo artesanal eram incompatíveis com as dimensões do aparelho gerador de gases padronizados. O tempo necessário para a realização destas adaptações provocaram um pequeno atraso nos trabalhos.

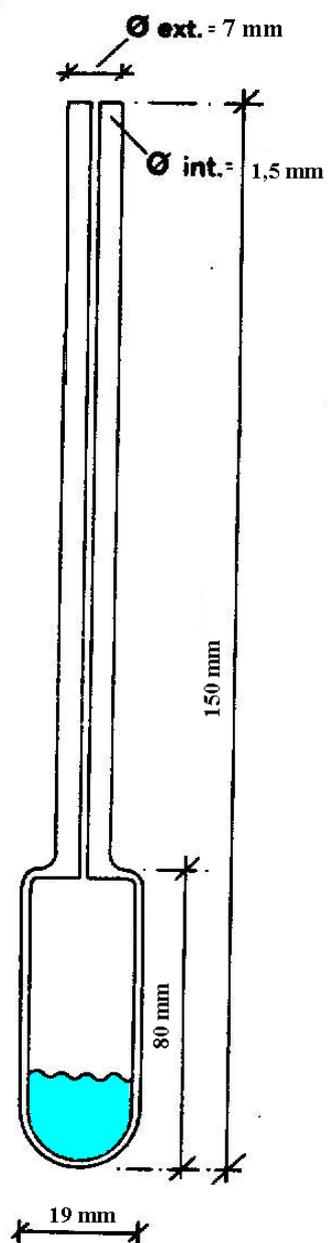
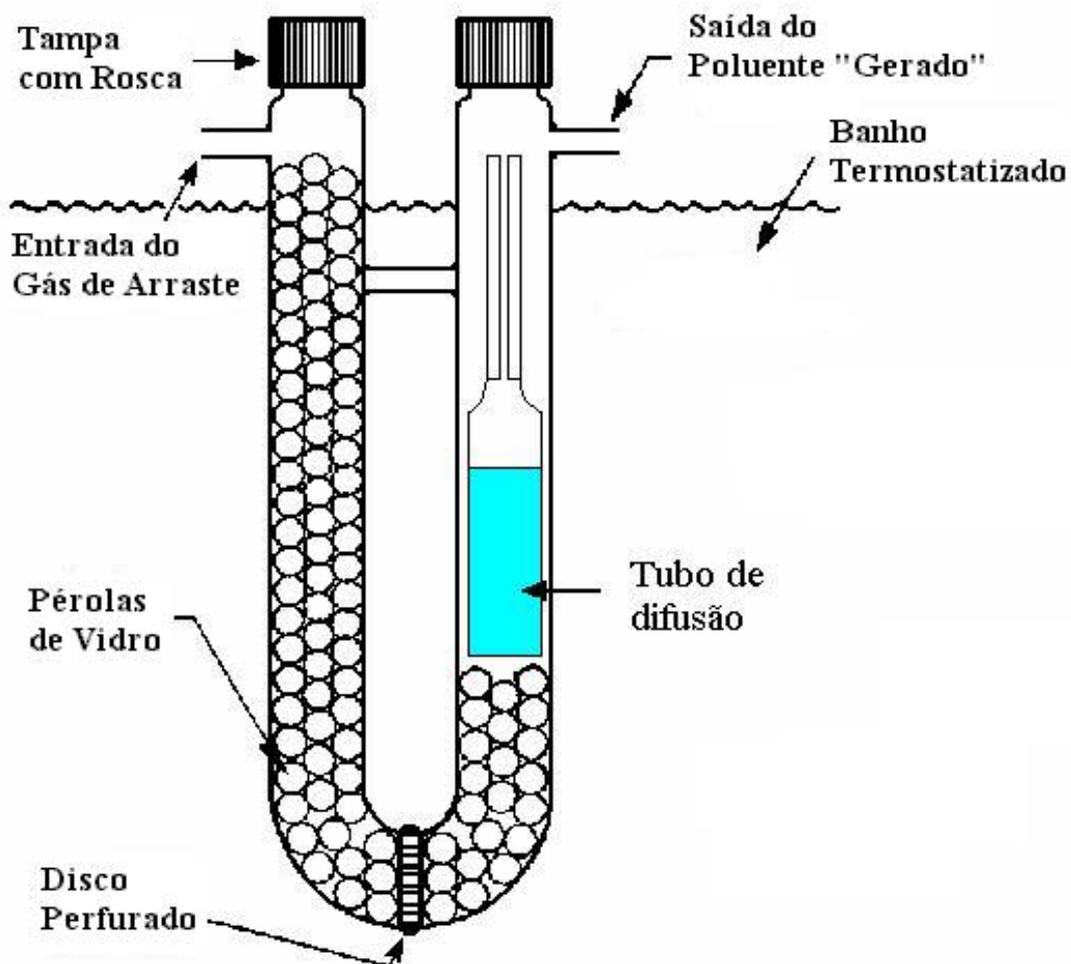


Figura 17– Esquema de tubo de difusão e suas dimensões.



**Figura 18– Esquema do arranjo experimental utilizado para gerar os vapores de poluentes.**

## V – CALIBRAÇÃO DA APARELHAGEM

Fluxômetros são aparelhos utilizados para medir a vazão de um gás (em mL min<sup>-1</sup>). Neste trabalho foram utilizados três fluxômetros na linha.

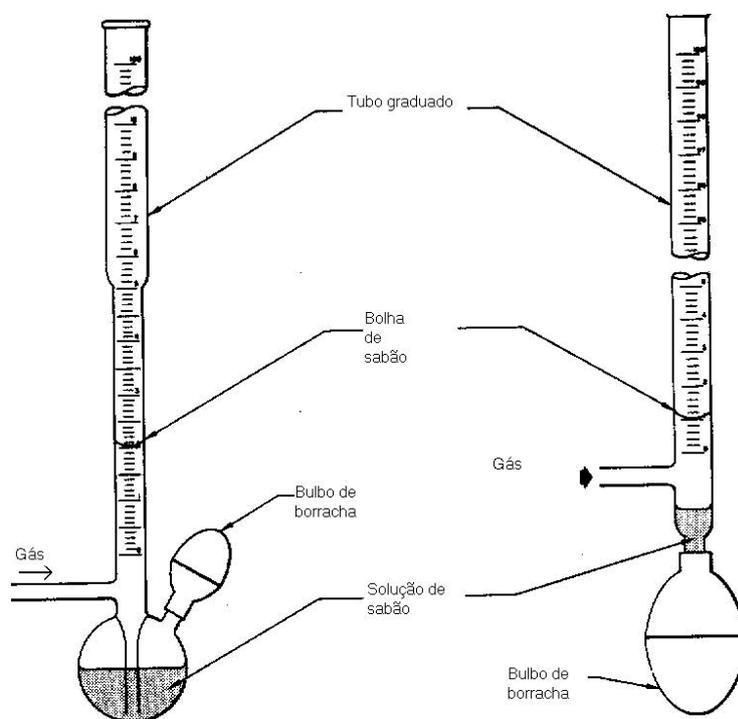
Um fator de extrema importância quando se trabalha com geração de vapores padronizados é o controle da velocidade do fluxo de gás (vazão). Como já foi visto, podemos calcular a concentração dos vapores do poluente, em ppm (v/v), através da equação da página 41. Para isso os valores de F (vazão do gás de arraste) devem ser muito bem conhecidos. Se os fluxômetros não estiverem bem calibrados, não se pode dizer com certeza a concentração do poluente, comprometendo assim, todo o trabalho de quantificação do mesmo.

Dentre os vários métodos de calibração de fluxômetros<sup>(67)</sup>, o método do “Pistão sem atrito” (frictionless pistons) foi o escolhido por se tratar de um método simples e preciso. Para isso, utilizou-se o denominado “medidor de bolha de sabão”. Este instrumento, parecido com uma bureta, mede velocidades de fluxo entre 1 e 1000 mL min<sup>-1</sup> com razoável precisão. A **figura 19** mostra dois tipos de medidor de bolha de sabão, cuja capacidade pode ser de 10, 50, 100 ou 250 mL. Neste trabalho, o dispositivo utilizado possuía uma capacidade de 50 mL.

Uma solução bastante diluída de detergente (uma gota de detergente em 5 mL de água) é colocada no reservatório. Apertando o bulbo de borracha a solução de detergente tem seu nível elevado e entra em contato com o gás de arraste (nitrogênio ou ar) que está entrando pela lateral do aparelho, formando assim, a bolha de sabão. Esta bolha começa a subir e percorre todo o tubo de vidro. À medida que ela sobe, ela atua como um pistão sem atrito. Quando ela passa pelo início da escala um cronômetro é disparado e anota-se o tempo que ela demora para percorrer todo o tubo. Desta forma, temos o volume do gás que passou pelo dispositivo em um

determinado tempo. Tal medida é feita repetidas vezes (várias bolhas) e terá-se uma média do tempo gasto, isso para diferentes pontos da escala (cm) do fluxômetro sob calibração. Dividindo-se o volume de gás (volume do aparelho) pelo tempo, temos a vazão do gás em  $\text{mL min}^{-1}$ , para o ponto da escala examinado.

Sob condições de laboratório, um medidor de bolha de sabão possui uma precisão dentro de 1%. Contudo, quando se trabalha em condições cuidadosamente controladas e com gases pouco reativos e insolúveis, pode-se atingir precisão de  $\pm 0,25\%$ <sup>(67)</sup>.



**Figura 19 – Medidores de bolha de sabão utilizados para calibrar os fluxômetros.**

Devido a grande importância de se conhecer muito bem o fluxo de gás, cada medida foi feita de 5 a 10 vezes. A **tabela III** mostra os valores obtidos apenas para um dos fluxômetros (Kin-Tek) do forno gerador. Após tirar as médias dos valores, constrói-se um gráfico de calibração. Para os

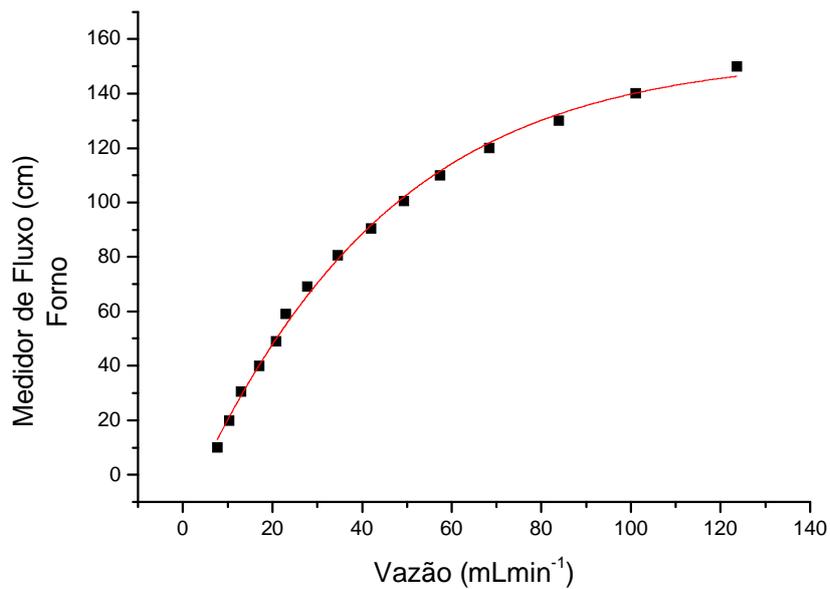
outros medidores de fluxo (Cole-Parmer) serão apresentadas apenas as curvas de calibração, não sendo apresentados os dados experimentais. As curvas podem ser vistas nas **figuras 20, 21 e 22**.

**Tabela III – Valores de tempo e volume utilizados para calibração dos fluxômetros**

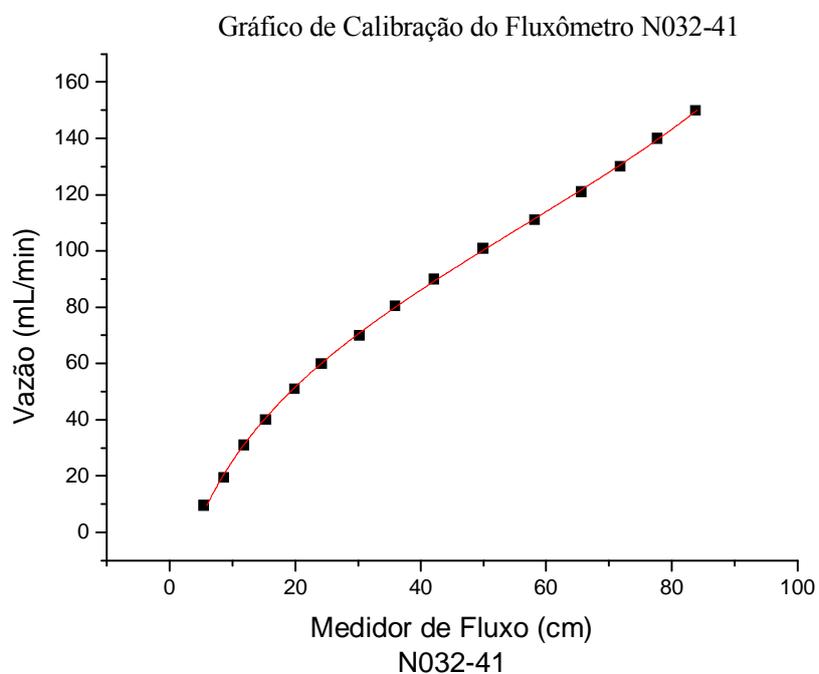
Leitura feita no fluxômetro (cm)	Volume percorrido pelo gás (mL)	Tempo (s)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Leitura feita no fluxômetro (cm)	Volume percorrido pelo gás (mL)	Tempo (s)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )
10,0	50	395,7	7,58	20,0	50	288,6	10,40
10,0	50	397,1	7,55	20,0	50	287,5	10,43
10,0	50	397,5	7,55	20,0	50	287,8	10,42
10,0	50	386,0	7,77	20,0	50	288,9	10,38
10,0	50	385,9	7,77	20,0	50	288,2	10,41
30,5	50	229,8	13,05	40,0	50	175,0	17,14
30,5	50	230,6	13,01	40,0	50	174,9	17,15
30,5	50	230,9	12,99	40,0	50	175,3	17,11
30,5	50	231,5	12,96	40,0	50	175,5	17,09
30,5	50	231,7	12,95	40,0	50	175,4	17,10
49,0	50	144,0	20,83	59,0	50	129,4	23,18
49,0	50	144,3	20,79	59,0	50	130,0	23,08
49,0	50	144,2	20,81	59,0	50	130,7	22,95
49,0	50	144,4	20,78	59,0	50	131,3	22,85
49,0	50	144,4	20,78	59,0	50	132,0	22,73
69,0	50	107,0	28,04	80,5	50	86,4	34,72
69,0	50	108,7	28,00	80,5	50	86,6	34,64
69,0	50	108,0	27,78	80,5	50	86,7	34,60
69,0	50	108,5	27,65	80,5	50	86,8	34,56
69,0	50	108,3	27,70	80,5	50	86,8	34,56

-----  
**continua**

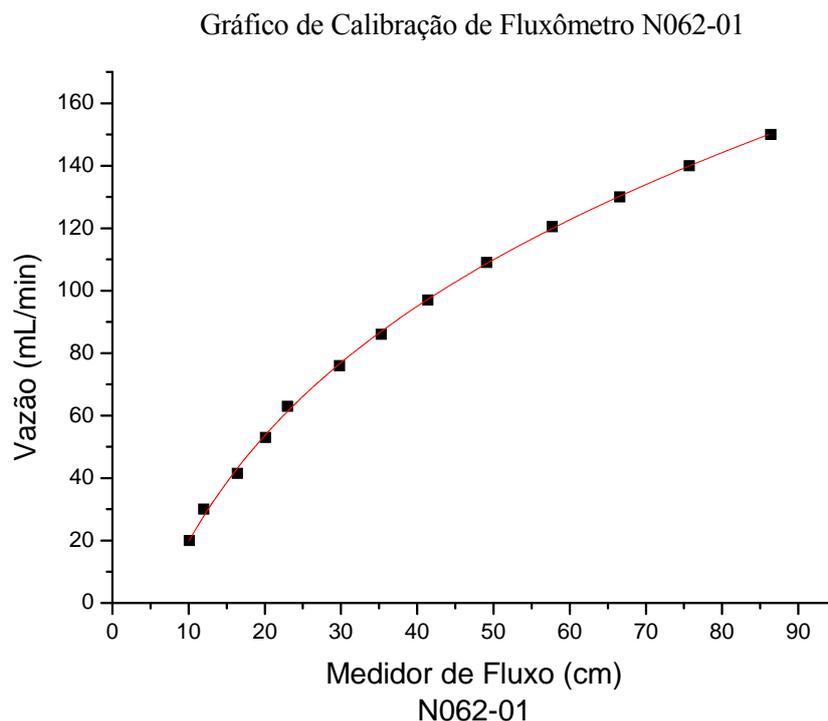
continuação							
90,5	50	71,2	42,16	100,5	50	60,8	49,36
90,5	50	71,2	42,16	100,5	50	60,8	49,36
90,5	50	71,3	42,09	100,5	50	60,9	49,27
90,5	50	71,4	42,03	100,5	50	60,9	49,27
90,5	50	71,4	42,03	100,5	50	60,9	49,27
110,0	50	52,2	57,53	120,0	50	43,9	68,27
110,0	50	52,2	57,53	120,0	50	43,9	68,27
110,0	50	52,3	57,42	120,0	50	43,9	68,27
110,0	50	52,3	57,42	120,0	50	43,8	68,43
110,0	50	52,3	57,42	120,0	50	43,8	68,43
130,0	50	35,8	83,78	140,0	50	29,7	101,2
130,0	50	35,8	83,78	140,0	50	29,7	101,2
130,0	50	35,8	83,78	140,0	50	29,7	101,2
130,0	50	35,8	83,78	140,0	50	29,6	101,3
130,0	50	35,7	83,99	140,0	50	29,7	101,2
150,0	50	24,4	123,1	150,0	50	24,2	123,9
150,0	50	24,3	123,7	150,0	50	24,2	123,9
150,0	50	24,3	123,7				



**Figura 20 – Curva de calibração do fluxômetro do aparelho gerador de gases padrão.**



**Figura 21 – Curva de calibração do fluxômetro N032-41.**



**Figura 22 – Curva de calibração do fluxômetro N062-01.**

## V – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### V.1 - Estudo do Melhor Substrato Captor (filmes) para Benzeno

O substrato captor é a substância (ou mistura de substâncias) que será depositada sobre a superfície dos eletrodos do cristal de quartzo piezelétrico, cuja função é interagir e sorver os vapores do analito. Desta forma, ele deve possuir uma estrutura química que favoreça a interação substrato/analito, uma vez que, um equilíbrio de partição será estabelecido quando substrato e vapor de poluente estiverem juntos.

Esta é a principal parte do trabalho, pois, o sucesso do método depende de se encontrar um substrato que tenha afinidade pelo analito de interesse, seja seletivo, que o poluente tenha um coeficiente de partição

razoável neste substrato e que as interações substrato/analito sejam preferencialmente reversíveis.

Várias substâncias ou suas misturas foram testadas. Algumas delas encontram-se relacionadas na **tabela IV**.

Segundo estudos encontrados na literatura<sup>(68,69)</sup>, sendo o benzeno uma molécula plana e apolar, sua interação com a película captora exige um certo gasto de energia para a formação de uma cavidade para sua sorção. Assim, películas com cavidades ou canais pré-formados reduziriam a energia gasta, aumentando substancialmente, a captação de vapores de substâncias com baixa polaridade.

**Finklea et al.**<sup>(68,69)</sup> aplicaram complexos de metais de transição e picolina como substrato captor para determinação de benzeno e tolueno. Segundo os autores, estes complexos apresentam afinidade para sorver moléculas planares e apolares, pois, possuem cavidades pré-formadas. Isso facilita a sorção do analito, uma vez que moléculas apolares não formam pontes de hidrogênio. As interações de solubilidade entre o benzeno e um filme polimérico estão afastadas devido ao custo da formação de uma cavidade. Estes pesquisadores conseguiram uma queda de frequência de aproximadamente 50 Hz para uma concentração de benzeno de 10 ppm (32 mg/m<sup>3</sup>).

Assim, sintetizou-se o complexo de níquel com tiocianato e picolina, Ni(SCN)<sub>2</sub>(4-picolina)<sub>4</sub> (muitas vezes abreviado por Nipic), conforme descrito por **Schaeffer et al.**<sup>(70)</sup>. Porém, tal complexo não se mostrou eficiente para detecção de benzeno na faixa de concentração de interesse (5 ppm à 10 ppm). Além de não mostrar afinidade quando utilizado sozinho, também não apresentou eficiência quando misturado com outras substâncias, como pode ser visto na **tabela V**.

**Tabela IV – Estudo da película mais promissora para detecção de vapores de benzeno**

<b>Substância</b>	<b>Resultado</b>
Poliol 442	Não mostrou afinidade
Picolinato de Crômio	Não mostrou afinidade
THEED	Não mostrou afinidade
THEED + Polioli 442 (1:1)	Não mostrou afinidade
TWEEN 80 + Polioli 442 (1:1)	Não mostrou afinidade
Óleo de mamona	Não mostrou afinidade
Óleo de mamona + cloridrato de piridoxina (1:1)	Não mostrou afinidade
Óleo de mamona + THEED (1:1)	Não mostrou afinidade
Óleo de mamona + THEED + Polioli 442 (1:1)	Não mostrou afinidade
Óleo de silicone 500	Não mostrou afinidade
Álcool polivinílico	Não mostrou afinidade
UCON LB-550X	Não mostrou afinidade
Carbowax 400	Não mostrou afinidade
Glicerina	Não estabiliza
AT-220 (All Tech)	Não mostrou afinidade
AT-220 + UCON LB-550X (1:1)	Não mostrou afinidade
Triton X-100	Não mostrou afinidade
Carbowax 1000	Não mostrou afinidade
Triton X-305	Não mostrou afinidade
THEED + Triton X-305 (1:1)	Não mostrou afinidade
Carbowax 400 + Tergitol (1:1)	Não mostrou afinidade
THEED + Óleo de silicone (1:1)	Não mostrou afinidade
Tergitol NPX	Não mostrou afinidade
N,N – dimetilestearamida	$\Delta F = 13 \text{ Hz}$ (8 minutos)

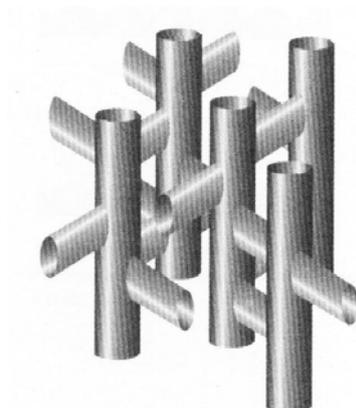
As estruturas químicas de algumas destas substâncias encontram-se no apêndice.

**Tabela V – Complexos de níquel com tiocianato e picolina como sensores piezelétricos para vapores de benzeno**

Coating (individual ou mistura)	Proporção
Nipic	
Nipic + THEED	1:1
Nipic + Tween 80	1:1
Nipic + Triton 100	1:1

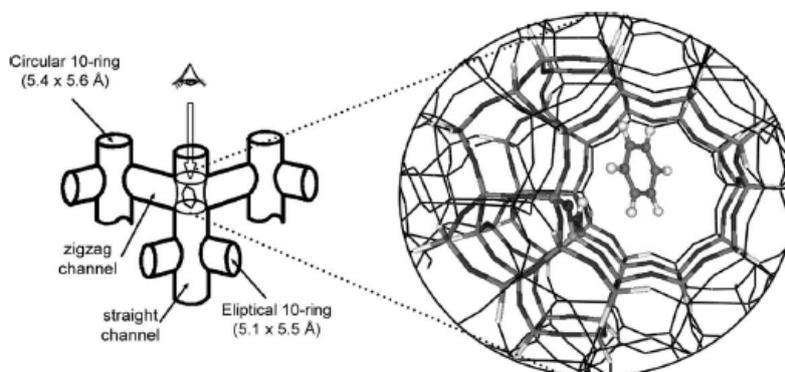
Acredita-se que na mistura de Nipic com outras substâncias, altera-se a estrutura das cavidades pré-formadas, dificultando a sorção dos vapores de benzeno.

Seguindo essa mesma linha de pensamento, continuou-se à procura de películas com cavidades ou canais pré-formados. Alguns artigos sobre adsorção de benzeno em zeólitas foram encontrados na literatura<sup>(57,71)</sup>. Zeólitas são aluminossilicatos com cátions dos grupos 1 ou 2 aprisionados dentro de seus canais ou gaiolas. Estes canais são definidos pela estrutura cristalina e são altamente regulares e com tamanhos precisos de 3 a 10 Å, absorvendo moléculas pequenas e excluindo as grandes. Estudos da literatura mostraram que a zeólita H-ZSM-5 contém canais com tamanhos específicos para absorção de benzeno<sup>(71)</sup>. De posse desta informação, tal zeólita foi adquirida e vários testes foram realizados. As **figuras 23 e 24** fornecem uma idéia da estrutura mencionada acima.



**Figura 23 – Estrutura da ZSM-5, mostrando estrutura cristalina com interseção de seus canais.**

**Raksakoon & Limtrakul<sup>(71)</sup>** investigaram a adsorção de benzeno dentro dos canais sinuosos de tais zeólitas.



**Figura 24 – Estrutura da zeólita H-ZSM-5 mostrando onde a molécula de benzeno é favoravelmente adsorvida<sup>(71)</sup>.**

Um problema encontrado foi a fixação da zeólita. Sendo esta um sólido à temperatura ambiente, ela se desprende da superfície do eletrodo à medida que o cristal vibra. Isso faz com que a estabilização da frequência se torne difícil, não sendo possível estabelecer uma linha base. Quando misturada com substâncias viscosas, tais como THEED ou Tween 80, a fixação da zeólita sobre o eletrodo torna-se mais fácil. Contudo estas misturas não mostraram afinidade pelo benzeno, muito provavelmente pelo mesmo motivo da película estudada anteriormente. Acredita-se que ao se misturar a zeólita com outras substâncias, que melhoram a fixação da mesma no cristal, seus canais são obstruídos impedindo, assim, a entrada do benzeno nos mesmos.

Continuando a procura, encontrou-se um artigo da literatura<sup>(72)</sup> relatando o uso de porfirinas catiônicas em filmes poliméricos, para detecção de benzeno. Tal porfirina foi adquirida e estudada, sendo aplicada ao cristal sozinha ou misturada a outras substâncias (THEED, TWEEN 80, Carbowax, etc). Contudo não foi obtido resultado algum satisfatório para a

detecção de benzeno na concentração de 10 ppm (32 mg m<sup>-3</sup>). Os artigos encontrados sobre captação de benzeno trabalham em faixas de concentração de 1000 a 2000 ppm (3200 a 6400 mg m<sup>-3</sup>). Estes valores estão muito acima do objetivo deste trabalho, uma vez que, o limite máximo que um trabalhador pode estar sujeito é 10 ppm de benzeno por 8 horas de trabalho<sup>(54)</sup>.

Desta forma, para concentrações de benzeno na faixa de 5 ppm a 10 ppm, até o momento, não foram encontradas substâncias que servissem de película para sua detecção com sensor de quartzo piezelétrico. Todos os trabalhos encontrados na literatura, sobre a detecção de benzeno, estão em uma faixa de concentração que vai de 2000 ppm a 3000 ppm. Como estes valores estão muito acima do limite de exposição permitida pela legislação (10 ppm / 8h de trabalho), tais substâncias não são interessantes para os objetivos de nosso trabalho.

## **V.2 - Estudo do Melhor Substrato Captor (filmes) para Amônia**

Várias substâncias puras e também suas misturas foram testadas como substrato captor, sendo depositadas sobre o cristal de quartzo piezelétrico, para detecção de amônia. A **tabela VI** reúne alguns substratos testados.

Estas substâncias foram todas dissolvidas em um solvente adequado (clorofórmio, éter, etanol, acetona, etc). Uma gota da solução foi colocada no centro do eletrodo de ouro do cristal e espalhada. A seguir, o cristal era colocado em estufa a 70 – 80 °C para completa evaporação do solvente, permanecendo no eletrodo, apenas o filme de interesse.

De todos os substratos testados neste trabalho, as combinações de Acetato de Celulose com Ácido Linolênico (1:1) e THEED com Ácido Glicólico (1:3) foram as que apresentaram resultados mais promissores.

Acetato de celulose com ácido linolênico fornece uma variação de frequência média de 800 Hz, num tempo de exposição do substrato ao poluente, de 1 minuto. THEED com ácido glicólico fornece uma variação de frequência média de 1000 Hz, porém para um tempo de contacto maior, em torno de 10 minutos. Embora essas misturas forneçam uma variação de frequência interessante, nenhuma delas é reversível, ou seja, a amônia liga-se ao filme de maneira irreversível, não sofrendo dessorção quando apenas o gás de arraste (N<sub>2</sub> sem poluente) está passando pelo cristal. O desejável é que a interação poluente/substrato seja reversível, permitindo operações sucessivas. Porém, como a preparação do cristal (aplicação do *coating*) é rápida e a variação de frequência tem um valor alto, significando que o substrato é bastante sensível à presença da amônia, o fato do processo ser irreversível não invalida o uso destes substratos para montagem de novo método analítico.

**Tabela VI – Substâncias testadas como sensores piezelétricos para amônia**

<b>Coating (individual ou mistura)</b>	<b>Proporção da mistura</b>
Porfirina	
N,N – dimetilestearamida	
THEED* + porfirina + cloridrato de piridoxina	1:1:1
Carbowax 400 + cloridrato de piridoxina	3:5
Carbowax 400	
Carbowax 400 + ácido dipicolínico	1:1

-----  
**Continua**

continuação

---

Tween 80 + eritromicina + cloridrato de piridoxina	1:1:1
Tween 80 + Nipic <sup>***</sup>	1:1
Tween 80 + nipic + cloridrato de piridoxina	1:1:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + ácido linolênico	1:1:1
THEED + cloridrato de piridoxina + nipic	1:1:1
THEED + cloridrato de piridoxina + ácido linolênico	1:1:1
THEED + cloridrato de piridoxina + ácido linolênico	20:20:1
Ácido linolênico + cloridrato de piridoxina	1:10
Ácido linolênico + cloridrato de piridoxina	10:1
Ácido linolênico + cloridrato de piridoxina	
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + EDTA	1:1:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + ácido linolênico	10:10:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + nipic	4:8:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + porfirina	1:1:1
Tween 80 + porfirina	2:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + ácido picolínico	1:1:1
Tween 80 + THEED + cloridrato de piridoxona	4:1:4
Tween 80 + THEED + cloridrato de piridoxona	1:1:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + poliol 442	1:1:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + poliol 442	4:4:1
Poliol 442 + Eritromicina	1:1
Carbowax + zeólita H-ZSM-5	1:1
THEED + cloridrato de piridoxina + poliol 442	1:1:1
Poliol 442 + ácido linolênico	20:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + glicerina	1:1:1

---

Continua

continuação

---

Triton X-100** + tween 80 + cloridrato de piridoxina	1:1:1
THEED + cloridrato de piridoxina	1:1
Tween 80 + sacarose	1:1
Tween 80 + zeólita H-ZSM-5	1:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + diglicina	1:1:1
Tween 80 + ácido kójico	1:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + ácido kójico	1:1:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + ácido kójico	1:4:4
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + ácido kójico	1:8:4
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + ácido kójico	2:5:5
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + ácido kójico	1:10:10
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + ácido kójico + ácido linolênico	5:5:5:1
Acetato de celulose + ácido linolênico	1:1
Acetato de celulose + ácido linolênico	1:2
Acetato de celulose + ácido linolênico	1:3
THEED + ácido linolênico	1:2
Ácido linolênico + ácido kójico + acetato de celulose	1:1:1
Polibutadieno + nipic	1:1
Acetato de celulose + nipic + cloridrato de piridoxina + ácido kójico	1:1:1:1
Ácido linolênico + nipic + ácido kójico + cloridrato de piridoxina	1:1:1:1
Ácido linolênico + cloridrato de piridoxina + ácido kójico	1:1:1

---

Continua

continuação

---

Ácido kójico	
Cloridrato de piridoxina + ácido kójico	1:2
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + nipic	1:2:3
Ácido glicólico	
Cloridrato de piridoxina + ácido glicólico	2:1
Ácido glicólico + ácido linolênico	1:1
Tween 80 + ácido glicólico	1:1
Ácido glicólico + nipic	2:5
THEED + ácido glicólico	1:1
THEED + ácido glicólico	1:2
Ácido glicólico (fundido sobre o cristal)	
Tween 80 (puro) + ácido glicólico	1:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + ácido glicólico	1:1:1
Cloridrato de diglicina	
Glicina	
Glicina + ácido glicólico	1:1
Glicerina	
Ácido glicólico + ácido kójico	1:1
Ácido oxálico	
Ácido glicirrhízico	
Ácido glicirrhízico + cloridrato de piridoxina	1:1
THEED + ácido glicirrhízico	1:4
Ácido glicirrhízico + porfirina	1:1
Ácido glicirrhízico + ácido kójico	1:1
Ácido glicirrhízico + nipic	1:1

---

Continua

continuação

---

UCON LB – 550X + ácido glicirrízico + ácido glicólico	1:1:1
2,4 – pentanodiol	
Poliol 471	
Poliol 471 + ácido glicólico	1:1
Tween 80 + ácido glicirrízico	1:2
Ácido glicirrízico + ácido glicólico	5:1
Poliol 442 + ácido glicirrízico	1:1
Didecylphthalate	
UCON LB – 550X + ácido glicirrízico	1:1
Ácido ascórbico + ácido glicirrízico	1:1
Ácido amino-n-butírico	
Ácido salicílico	
THEED + ácido salicílico	1:1
$\beta$ -ciclodextrina	
Tween 80 + glicerina + ácido glicólico + acetato de celulose	1:1:1:1
Tween 80 + glicerina + ácido glicólico	1:1:1
Acetato de celulose + ácido glicólico	1:1
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + nipic + $\beta$ -ciclodextrina	1:4:4:4
Tween 80 + cloridrato de piridoxina + $\beta$ -ciclodextrina	1:4:4
Ácido glicirrízico + nipic	1:1
Etilenoglicol	
Etilenoglicol + ácido glicólico	1:1

---

Continua

continuação

---

N,N-dimetilestearamida + ácido glicólico	1:2
Ácido glicólico + ácido kójico	1:2
Ácido glicólico + ácido kójico	2:1
Dietilenoglicol	
Dietilenoglicol + ácido glicólico	1:1
THEED + ácido glicólico	1:2
Tetraetilenoglicol dimetil éter + ácido glicólico	1:1
THEED + tetraetilenoglicol dimetil éter + ácido glicólico	1:1:1
AT 220	
HI-EFF-1BP (All Tech)	
Ácido glicólico + HI-EFF-1BP	1:1
THEED + ácido glicólico + HI-EFF-1BP	1:1:1
THEED + HI-EFF-1BP	1:1
Ácido glicólico + ácido linolênico	1:1
Azul de bromofenol	
Tween 80 + ácido glicólico + uréia	1:1:1
Tergitol NPX	
Ácido glicólico + HI-EFF-1BP	1:1
THEED + AT 220	1:1
THEED + floroglucina	1:4
Ácido mandélico	
THEED + ácido mandélico	1:4
THEED + ácido mandélico	1:8
THEED + ácido mandélico	1:1

---

continua

continuação

---

THEED + ácido mandélico	1:2
THEED + ácido mandélico	10:1
THEED + ácido mandélico	20:7
THEED + ácido mandélico	10:6
THEED + ácido mandélico	1:3
Tween 80 + ácido mandélico	1:1

---

As estruturas químicas de algumas destas substâncias encontram-se no apêndice.

\* THEED = Tetrahidroxyethylethylenediamine.

\*\* Triton X – 100 = surfactante não iônico.

\*\*\* Nipic = complexo de níquel com tiocianato e picolina

De um modo geral, a mistura de THEED com ácido glicólico torna-se mais eficiente quando preparada dois ou três dias antes de ser utilizada.

### V.2.1 - Calibração do tubo de permeação

Primeiro, o tubo artesanal de permeação de amônia (**figura 15b**) foi colocado em um banho de gelo seco e acetona (mistura refrigerante que atinge uma temperatura aproximada de -40 °C). Utilizando-se um torpedo contendo amônia de alta pureza, passou-se o poluente dentro do tubo de permeação, cuja temperatura estava abaixo do ponto de ebulição da amônia. Desta forma conseguiu-se liquefazê-la e acondicioná-la no interior do tubo.

Para a calibração do dispositivo, procede-se da seguinte maneira:

a) pesa-se o dispositivo contendo amônia (líquida em equilíbrio dinâmico com seus vapores) em balança analítica de cinco decimais;

- b) deixa-se o tubo permeando por um longo período de tempo (conforme **tabela VII**) à temperatura constante de 30 °C;
- c) pesa-se novamente o tubo e, finalmente,
- d) calcula-se a vazão do dispositivo, dividindo-se a variação de massa ocorrida pela variação do tempo.

Todos os cuidados analíticos procedimentais e próprios de medidas gravimétricas devem ser observadas nestas operações.

Conforme descrito na literatura<sup>(65)</sup>, a calibração do tubo de permeação deve ser feita ao longo de 6 meses após o preenchimento do mesmo com o poluente, tempo necessário para a estabilização da velocidade de permeação.

**Tabela VII – Calibração do tubo de permeação de amônia**

<b>Tempo (min)</b>	<b>Perda de Massa (g)</b>	<b>Velocidade de Permeação (<math>\mu\text{g min}^{-1}</math>)</b>	<b>Concentração (ppm)</b>
4.740	0,00293	0,618	9,0
1.500	0,00081	0,500	7,3
11.535	0,00576	0,499	7,3

### V.2.2.- Estudo da Melhor Proporção entre os Constituintes da Película

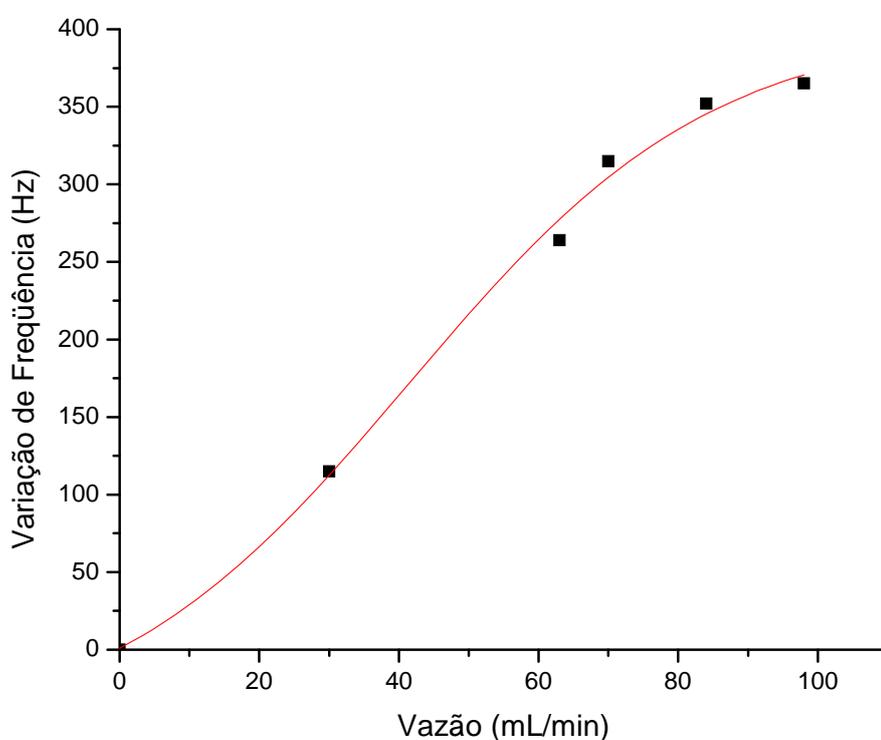
Os resultados da **tabela VIII** mostram que não basta apenas misturar as substâncias que formarão o filme captor. Existe uma proporção ideal entre elas, que provoca um aumento do sinal analítico, resultando numa maior sensibilidade do filme sob teste.

**Tabela VIII - Estudo da melhor proporção entre os constituintes da película**

<b>Solução de ácido glicólico em THEED (µL)</b>	<b>Ácido tânico (µL)</b>	<b>Varição de Frequência ΔF (Hz)</b>
		<b>Tempo de leitura = 3 min</b>
50	5	395
50	12,5	430
50	20	400
50	<b>25</b>	<b>533</b>
50	45	476
50	50	451
-----	100%	149

### V.2.3 - Estudo do Efeito da Vazão de Trabalho para a Detecção de Amônia

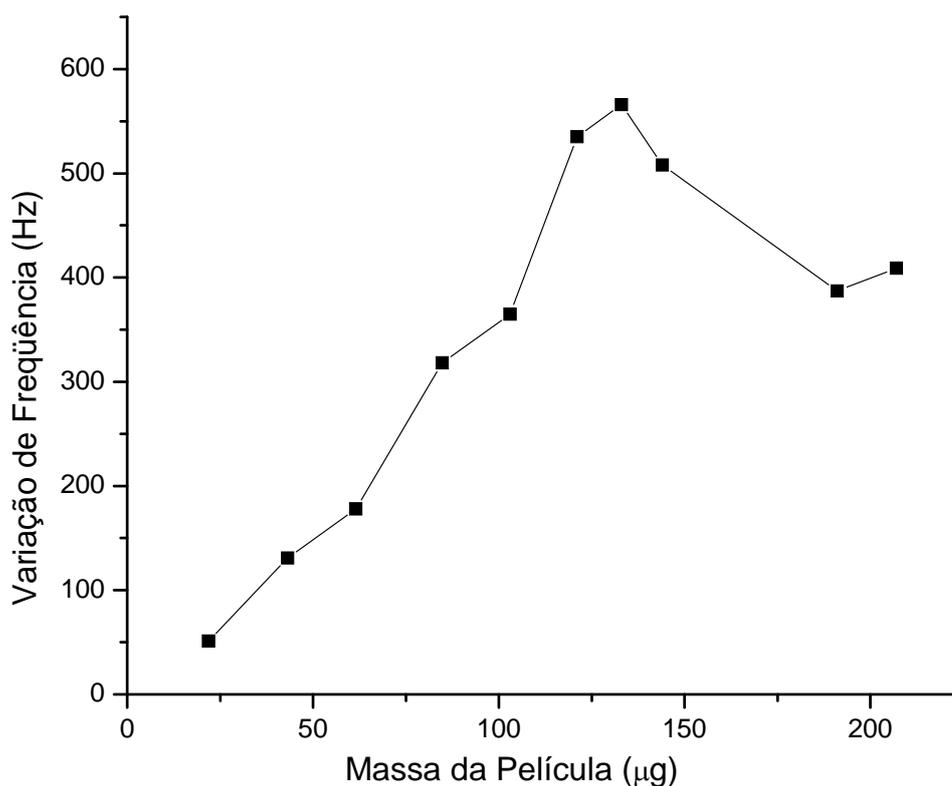
Um aumento na vazão de trabalho (**figura 25**) provoca um acréscimo do sinal analítico. Contudo, se esse valor ultrapassar um valor ideal, a interação entre o poluente e o filme fica prejudicada e uma queda do sinal analítico é observada, o que resulta numa perda de sensibilidade. Neste estudo encontrou-se que o valor ideal de vazão é da ordem de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ .



**Figura 25-** Gráfico da melhor vazão de trabalho.

## V.2.4 - Estudo do Efeito da Massa da Película Depositada Sobre o Cristal

Na **figura 26**, observa-se que um aumento de massa da película captora depositada sobre o cristal, aumenta também o sinal analítico. Porém, existe um valor limite, que neste caso está em torno de 133  $\mu\text{g}$  de filme. Quantidades acima deste valor resultam num decréscimo do sinal devido, provavelmente, a impedimentos provocados pelo próprio filme, uma vez que aumentando-se a massa depositada, muda-se também a morfologia da película, fazendo com que as moléculas de amônia tenham dificuldade de chegar aos sítios ativos mais internos.

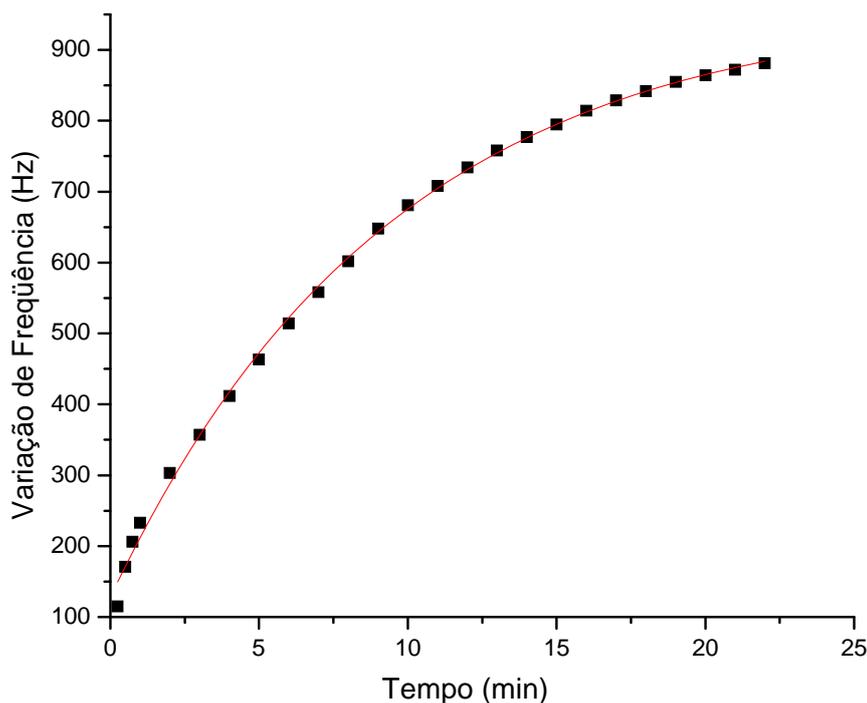


**Figura 26** – Estudo do efeito da massa da película depositada sobre o cristal. Vazão de trabalho:  $80 \text{ mL min}^{-1}$  e  $C_{\text{amônia}} = 6,0 \text{ ppm}$  ( $4,10 \text{ mg m}^{-3}$ ).

### V.2.5 - Estudo do Tempo de Saturação da Película Captora

A **figura 27** mostra uma rápida variação de frequência nos primeiros 5 minutos, que vai diminuindo com o passar do tempo até atingir uma região (acima de 20 minutos), na qual esta variação tende a ser desprezível. Este “fenômeno” ocorre muito provavelmente devido à saturação dos sítios ativos da película, que vai se tornando incapaz de capturar novas moléculas de amônia que estão em contacto com ela.

O tempo de exposição do cristal ao poluente é um fator que pode ser controlado durante uma análise. Aumentando-se este tempo, pode-se aumentar a sensibilidade do sensor piezelétrico. Desta forma, se a concentração do poluente no ar atmosférico estiver abaixo do limite que pode ser detectado, num período de exposição de 2 minutos, pode-se, por exemplo, aumentar este tempo de contacto. Assim, uma pequena modificação em apenas um dos parâmetros é suficiente para se fazer o ajuste da metodologia às novas condições experimentais. Um aumento no tempo de exposição produz uma maior sensibilidade, tornando possível a detecção de quantidades menores do poluente. Contudo, existe também um limite prático de bom senso que, neste caso está em torno de 15 minutos (**figura 27**). Acima deste valor, a análise torna-se muito demorada com um ganho mínimo de sensibilidade, não se justificando assim, o emprego destes longos tempos de interações.



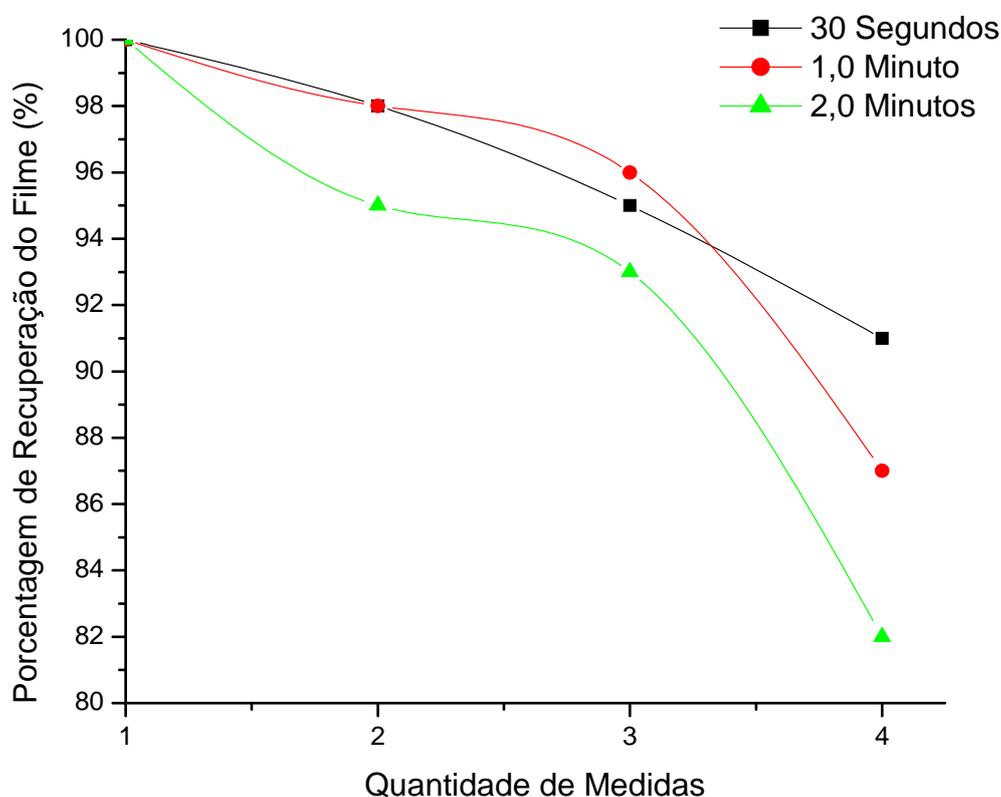
**Figura 27 – Estudo do tempo de saturação da película captora.**  
**Vazão de trabalho:  $80 \text{ mL min}^{-1}$  ;  $C_{\text{amônia}} = 6,0 \text{ ppm}$**   
**( $4,10 \text{ mg m}^{-3}$ ) e Massa da película:  $133 \text{ }\mu\text{g}$ .**

### V.2.6 - Estudo de Reversibilidade do Sensor

O estudo de reversibilidade mostrou que a película captora é parcialmente reversível. Isto significa que a amônia ocupa os sítios ativos do filme de uma maneira que ao se passar somente o gás de arraste puro, parte do poluente permanece ainda fixo. Assim, quando se passa o poluente novamente pelo cristal, a nova variação de frequência diminui, pois, o filme já não possui a mesma quantidade de sítios ativos para captar o analito. Observando-se a **figura 28**, é possível notar que, para tempos de exposições menores, a queda na variação de frequência é pequena. Isso se deve ao fato do contacto ter sido bastante curto e insuficiente para a amônia ocupar todos os pontos “estratégicos”. Assim, quando o poluente é

repassado pela película, esta ainda possui muitos sítios ativos disponíveis, fazendo com que a queda na variação da frequência não seja abrupta. Porém, quando se analisa a curva para tempos de exposições maiores, pode-se verificar que a queda na variação de frequência fica bastante pronunciada, pois o tempo de contato é maior e a amônia pode se ligar em um número maior de pontos a cada vez que interage com o filme.

Mesmo não se constatando a desejada reversibilidade analítica, isto não invalida o sensor desenvolvido, pois a preparação e troca dos cristais são procedimentos bem simples.

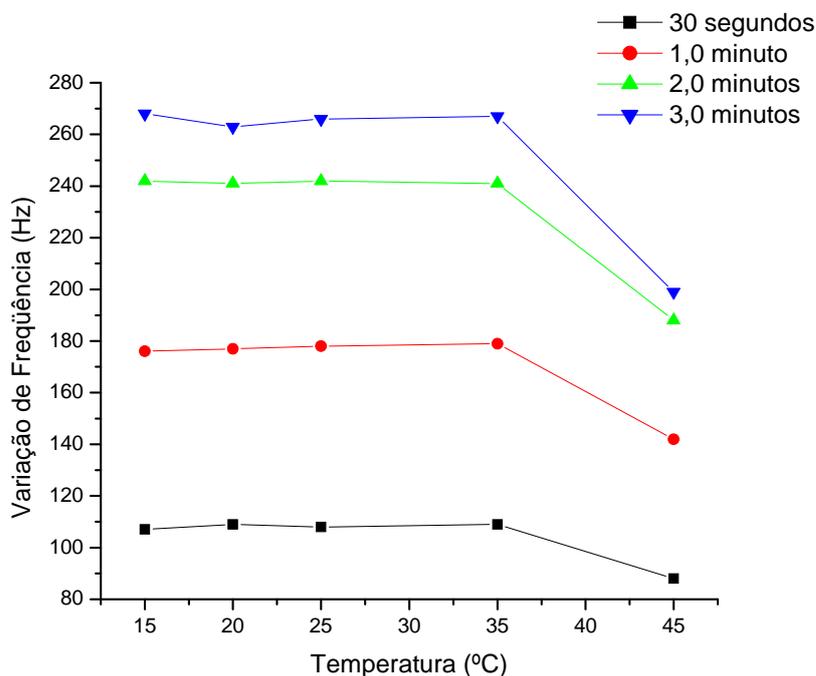


**Figura 28 – Estudo de reversibilidade da película captora.**  
**Vazão de trabalho =  $80 \text{ mL min}^{-1}$  ;  $C_{\text{amônia}} = 6,0 \text{ ppm}$  e**  
**Massa da película:  $133 \text{ }\mu\text{g}$ .**

### V.2.7 - Estudo do Efeito da Temperatura de Trabalho

O desempenho do detector piezelétrico costuma ser afetado pela temperatura de trabalho em que são realizadas as medidas. Sendo assim, este é um parâmetro de fundamental importância e que também deve ser otimizado, quando se deseja montar um novo método analítico.

Desta forma, para a realização deste estudo, colocou-se uma serpentina de vidro entre a válvula principal e a célula detetora (**figura 11**), estando ambas imersas em banho Maria termostaticado. O resultado pode ser observado através da **figura 29**.



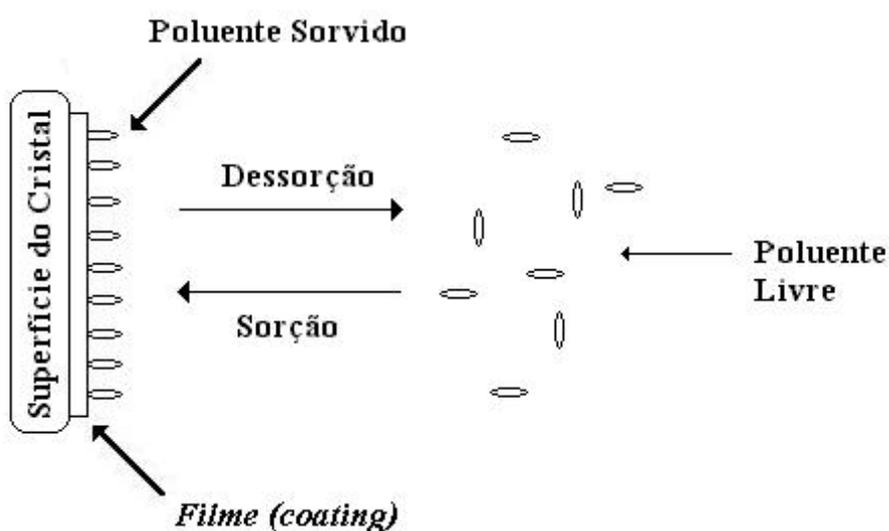
**Figura 29 – Efeito da temperatura da célula sobre a resposta do sensor.**

**Massa do Filme: 133  $\mu\text{g}$  ; Vazão = 80 mL  $\text{min}^{-1}$  e**

**$C_{\text{amônia}} = 6,0$  ppm.**

Sabe-se que a temperatura pode influenciar alguns parâmetros, como por exemplo, sensibilidade e velocidade de adsorção/dessorção em um determinado sistema gás-película.

Através da **figura 29** observa-se que entre 20°C e 35°C a temperatura exerce pouca influência sobre o desempenho do sensor piezelétrico. Porém, acima de 35°C esta influência passa a ser significativa, provocando uma diminuição da resposta do sensor, a qual pode estar sendo causada por um deslocamento do equilíbrio sorção/dessorção (**figura 30**), por volatilização dos componentes do filme (THEED, ácido glicólico e ácido tânico) ou por ambos fenômenos.



**Figura 30 – Esquema ilustrando o equilíbrio de sorção / dessorção do poluente no filme.**

### V.2.8 - Construção das Curvas Analíticas

Foram construídas quatro curvas analíticas correspondentes aos diferentes tempos de exposição entre o cristal e o poluente. Os tempos utilizados foram 30 segundos, 1,0 minuto, 2,0 minutos e 3,0 minutos. A **figura 31** mostra tais curvas reunidas numa mesma figura para uma melhor comparação entre as sensibilidades dentre elas.

Todas as respostas apresentaram uma boa linearidade, sendo que as correspondentes aos tempos de exposição 30 segundos e 1 minuto apresentaram um coeficiente de correlação de 0,9994 e 0,9993 respectivamente. Já as correspondentes aos tempos de 2 minutos e 3 minutos apresentaram respectivamente coeficientes de correlação de 0,9982 e 0,9980.

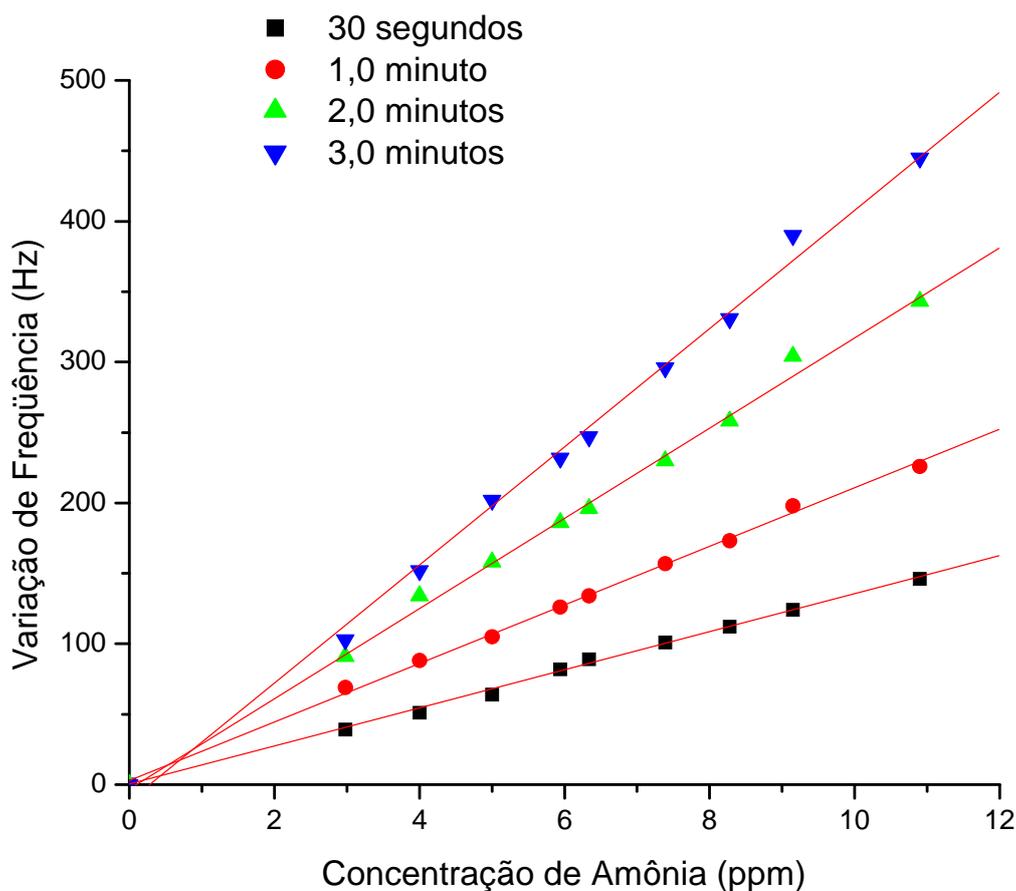
Todas as respostas apresentaram uma linearidade bastante satisfatória na faixa de concentração estudada.

Para a obtenção dessas curvas analíticas, todas as medidas foram realizadas nas condições previamente otimizadas. Contudo, apenas o fluxo de trabalho não estava no seu valor ideal devido às limitações do aparelho. Portanto, pode ser visto na **figura 31** que a vazão utilizada foi de  $55 \text{ mL min}^{-1}$ , enquanto a ideal seria de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ .

Comparando os resultados deste sensor com alguns outros encontrados recentemente na literatura, encontra-se que, em termos de sensibilidade ele é equivalente ao dispositivo desenvolvido em um outro trabalho preliminar sobre a detecção de amônia, usando este tipo de detector, também realizado em nossos laboratórios, no qual **TERUEL**<sup>(61)</sup> utilizou-se de um tubo de permeação de amônia certificado, já envelhecido, que havia sido adquirido no mercado internacional. Naquela oportunidade, o melhor filme captor foi uma mistura de Tween 80 com Cloridrato de Piridoxina (1:1), que mostrou resultados semelhantes aos presentes.

O sensor desenvolvido por **GOMES e colaboradores**<sup>(62)</sup> apresenta uma baixa sensibilidade sendo, além disso, significativamente influenciado pela variação de temperatura. Assim, medidas realizadas entre 20 °C e 30 °C fornecem respostas bastante diferentes. Desta forma, este dispositivo deve ser ter um controle de temperatura eficaz. A calibração do aparelho (curva analítica) deve ser feita numa temperatura bem conhecida, e a monitorização do poluente deve ser feita sempre na mesma temperatura, exigindo assim, uma sala climatizada ou uma outra forma de manter a temperatura de trabalho constante. Por outro lado, o sensor desenvolvido neste trabalho, praticamente não é afetado por pequenas variações de temperatura (20 °C a 30 °C), possuindo a facilidade de não precisar de um controle rígido da temperatura de trabalho.

**Mirmohseni & Oladegaragoze**<sup>(63)</sup> determinaram recentemente, amônia na atmosfera utilizando polivinilpirrolidona como filme captor em uma microbalança de cristal de quartzo, conseguindo uma variação de frequência de 400 Hz para uma concentração de 8 mg L<sup>-1</sup> (8.000 mg m<sup>-3</sup> ou 11.700 ppm). Como pode ser visto na **figura 31**, o sensor desenvolvido neste trabalho mostra-se muito mais sensível, uma vez que, para a mesma variação de frequência (400 Hz) pode-se determinar, aproximadamente, 9,0 ppm (6,2 mg m<sup>-3</sup>).



**Figura 31 – Curvas de calibração para Amônia.**

**Massa do filme = 133  $\mu\text{g}$  ; Vazão de trabalho = 55 mL/min  
e Tempos de exposição ao poluente = 30 segundos, 1, 2 e  
3 minutos.**

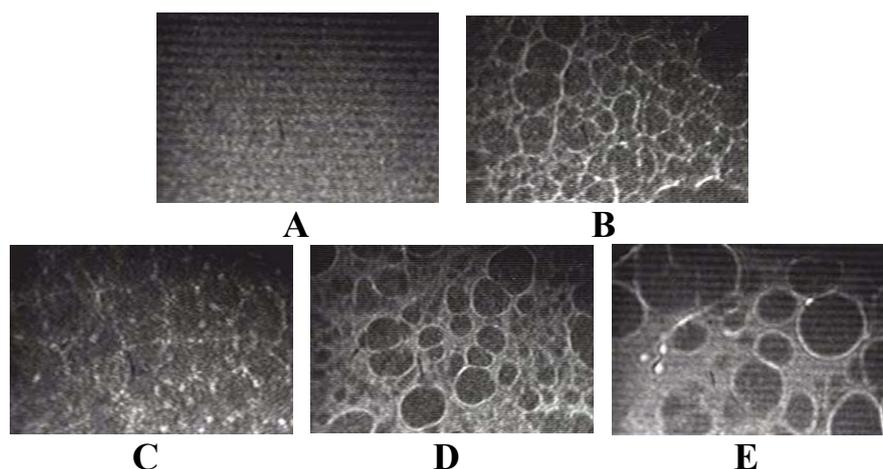
### V.2.9 - Estudo de Microscopia Óptica da Superfície do Eletrodo

Observando as curvas analíticas verificou-se que ocorreu uma maior dispersão dos pontos nas medidas realizadas em tempos maiores (2 e 3 minutos). Tal fato, a princípio, chamou nossa atenção, pois, para tempos maiores os erros cometidos nas leituras das variações de frequência tendem a ser menos significativos. Com o intuito de explicar este resultado

“incomum”, resolveu-se fazer um rápido estudo de microscopia óptica da superfície do eletrodo, na tentativa de verificar se havia homogeneidade na morfologia do filme.

A **figura 32** mostra o resultado deste estudo, onde em **A** pode se ver a superfície do eletrodo de ouro, limpa, ou seja, sem qualquer filme recobrando o mesmo. Em **B** e **C** temos a superfície do eletrodo de ouro recoberta com diferentes massas de substrato. Em **D** e **E** a superfície foi recoberta com a mesma massa de filme (133  $\mu\text{g}$ ), porém, em **D** foi colocado um excesso que, com o auxílio de um lenço de papel descartável, foi sendo retirado até que se chegasse ao valor de massa desejado (133  $\mu\text{g}$ ), o que pode ser acompanhado pelo sinal de frequência.

Pelas fotografias, observa-se que, a técnica utilizada para recobrir o cristal (espalhamento da gota) produz filmes não uniformes. Cada vez que se preparava um cristal a morfologia do filme mudava causando assim, uma mudança na cinética de sorção das moléculas do poluente. Desta forma, para tempos menores (30 segundos e 1 minuto) a quantidade de sítios ativos na superfície (parte mais externa) do filme é grande em relação ao número de moléculas de poluentes sorvidas. Por esse motivo a morfologia do filme não influencia, significativamente, o desempenho do sensor piezelétrico. Contudo, para tempos de exposição maiores (2 e 3 minutos), o poluente começa a se difundir pelo filme ocupando também os sítios mais internos. Como a morfologia do filme é diferente para cada cristal que é preparado, a cinética de sorção das moléculas do poluente também será diferente, fazendo com que ocorra um aumento ou uma diminuição das moléculas sorvidas, afetando significativamente as medidas realizadas nestes tempos de exposição mais prolongados.



Fotos obtidas no Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Colóides  
 Olympus B-max - ampliação 200x - SIT Câmera Hamamatsu com placa de captura de imagem.  
 Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP  
 Docente Responsável: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Elizabeth Darbello Zaniquelli.

**Figura 32 – Fotografias da superfície do eletrodo. A: eletrodo de ouro limpo (sem filme); B: cerca de 40  $\mu\text{g}$  de filme; C: cerca de 80  $\mu\text{g}$  de filme; D: cerca de 133  $\mu\text{g}$  de filme (pressionado com papel); E: cerca de 133  $\mu\text{g}$  de filme.**

### V.2.10 - Estudo de Alguns Possíveis Interferentes

O estudo de alguns possíveis interferentes é uma etapa muito importante e necessária para uma melhor avaliação do sensor proposto, pois ele pode ser sensível não apenas às moléculas de amônia, mas também para outras moléculas que possam ter afinidade pelo filme utilizado. Assim, o sensor foi exposto à passagem de alguns dos gases comuns encontrados no ar ambiente e também disponíveis em nosso laboratório, tais como: CO (monóxido de carbono), CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), NO<sub>2</sub> (dióxido de mononitrogênio), H<sub>2</sub>S (sulfeto de hidrogênio) e ar atmosférico (laboratório). Estes gases foram individualmente injetados na linha (sobre o fluxo da amônia), usando em sua preparação o método da diluição em seringa, cuja agulha entra no sistema através de um septo. A seringa

utilizada tinha capacidade de 50 mL e os gases interferentes foram obtidos a partir de cilindros pressurizados contendo as substâncias puras ou diluídas a 10% em nitrogênio. A **tabela IX** apresenta o resultado deste estudo.

**Tabela IX – Estudo de alguns possíveis interferentes na detecção de amônia**

Possíveis Interferentes	Concentração (ppm)	$\Delta F$ (Hz)			
		Tempo de Contacto			
		30s	1,0 min	2,0 min	3,0 min
Ar Atmosférico	sem diluição	0	0	0	0
CO	100	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	50	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	100	0	0	0	0
NO <sub>2</sub>	1	5	12	43	47

Dos gases estudados, apenas o NO<sub>2</sub> apresentou uma certa interferência, mesmo para concentrações baixas. Desta forma, esta substância deve estar ausente do ar investigado ou deve-se inserir na linha algum estágio (coluna) específico para retenção do NO<sub>2</sub>, como normalmente se procede para evitar interferências.

### V.2.11 - Estudo de Repetitividade

Repetitividade é a máxima diferença aceitável entre duas repetições, vale dizer dois resultados independentes, do mesmo ensaio e no mesmo laboratório, sob as mesmas condições. A repetitividade pode ser conceituada também, para uma amostra, quando esta é analisada pelos mesmos instrumentos de forma repetível<sup>(73)</sup>.

Pode-se estabelecer certas condições para se definir, de uma maneira geral, a repetitividade:

- mesma amostra;
- mesmo analista;
- mesmo equipamento;
- mesmo momento;
- mesmo ajuste;
- mesma calibração.

Repetitividade é um parâmetro típico de *precisão*, ou seja, não se associa com exatidão e os valores obtidos não permitem garantir rastreabilidade de resultados. Repetibilidade é um nome consagrado pelo uso para expressar repetitividade<sup>(73)</sup>.

No estudo de repetitividade foram feitas quatorze medidas, utilizando as mesmas condições otimizadas, a mesma concentração de amônia (6 ppm), os mesmos aparelhos e o mesmo analista. Os resultados estão listados na **tabela X**.

**Tabela X – Estudo de repetitividade do sensor piezelétrico**

Número de Medidas	$\Delta F$ (Hz) / Tempo de Contacto			
	30s	1,0 min	2,0 min	3,0 min
1	211	325	457	551
2	201	311	443	545
3	212	324	458	558
4	205	312	442	540
5	215	322	442	529
6	212	320	433	539
7	203	311	434	519
8	201	311	443	545
9	205	312	442	540
10	212	324	458	558
11	211	325	457	551
12	203	311	434	519
13	215	322	442	529
14	212	320	433	539

Na **tabela XI** encontram-se listados os valores médios do estudo de repetitividade, para cada um dos quatro tempos de exposição, assim como os intervalos de confiança para 50% e 90%.

**Tabela XI – Valores médios e limites de confiança**

Tempo de Exposição	Média	Desvio (%)	Intervalo de Confiança 50%	Intervalo de Confiança 90%
30 segundos	208 ± 5	2,4	208 ± 1	208 ± 3
1,0 minuto	318 ± 6	1,9	318 ± 1	318 ± 3
2,0 minutos	444 ± 10	2,3	444 ± 2	444 ± 5
3,0 minutos	540 ± 13	2,4	540 ± 3	540 ± 6

## VI – CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS

Até o momento, em nosso laboratório, não foi encontrado um filme sensível aos vapores de benzeno, ao nível desejado neste trabalho (10 ppm = 32 mg m<sup>-3</sup>). Algumas películas encontradas na literatura<sup>(68,69)</sup> detectam os vapores deste poluente, porém em altas concentrações (~2000 ppm), valores estes muito acima do limite diário máximo de exposição (10 ppm) por 8 horas de trabalho.

Para a amônia, também foram verificadas várias substâncias puras e misturas que pudessem ser utilizadas como filme (*coating*) em sensores piezelétricos. Dentre as estudadas, a mistura de THEED, ácido glicólico e ácido tânico foi a que se mostrou mais promissora, quando utilizada numa proporção de 50 µL da mistura entre THEED e ácido glicólico (4:3 m/m) e 25 µL de solução saturada de ácido tânico em acetona.

Estudos do efeito da vazão de trabalho mostraram que a faixa entre 80 e 100 mL min<sup>-1</sup> é ideal, obtendo-se a máxima sensibilidade do sensor.

A massa do filme captor depositada sobre os eletrodos de ouro do cristal piezelétrico, ambas as faces, foi outro fator estudado, encontrando-se

133  $\mu\text{g}$  como valor ideal a ser utilizado. Abaixo desse valor ocorre uma queda de sensibilidade, provavelmente pela diminuição dos sítios ativos e, acima desse valor, também ocorre queda de sensibilidade, provavelmente devido às dificuldades que o poluente encontra para se difundir através das moléculas mais internas do filme.

O estudo de alguns possíveis interferentes dentre as substâncias disponíveis no laboratório ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$  e ar ambiente) mostrou que apenas o  $\text{NO}_2$  apresenta certa interferência ou afinidade pelo substrato, não devendo estar presente durante a análise.

Diferentes temperaturas de trabalho foram verificadas e os estudos mostraram que valores na faixa de  $15^\circ\text{C}$  à  $35^\circ\text{C}$  parecem não afetar significativamente a sensibilidade do método. Valores acima de  $35^\circ\text{C}$  provocam uma queda nas respostas, provavelmente porque afetam o equilíbrio sorção-dessorção do poluente ou ainda porque podem também volatilizar alguns componentes do filme.

Uma vez reunidas as condições experimentais otimizadas de trabalho, as curvas analíticas puderam ser construídas, mostrando que o sensor em questão pode ser utilizado para a detecção e quantificação de amônia numa faixa linear de concentração que vai de 0 à 11 ppm (0 à  $7,5 \text{ mg m}^{-3}$ ). Valores acima deste limite não puderam ser estudados neste trabalho, devido a uma série de problemas, dentre eles o fator tempo. Contudo, valores fora destes limites poderão ser verificados em trabalhos futuros.

O estudo de microscopia óptica das superfícies do eletrodo de ouro mostrou que o filme depositado apresenta uma morfologia heterogênea, fato este que explica a maior dispersão dos pontos nas curvas analíticas para tempos maiores (2,0 e 3,0 minutos). Esta heterogeneidade do filme faz com que cada cristal preparado apresente uma superfície de contato levemente diferente, provocando a dispersão dos pontos devido à

diferenças de velocidade de sorção do poluente Este problema talvez seja minimizado utilizando-se alguma outra técnica de recobrimento do cristal. A utilização do procedimento de “*spincoating*” pode ser uma saída, uma vez que se deve obter filmes com morfologia mais homogênea. Este também deveria ser um estudo a ser realizado futuramente, onde se pode utilizar várias técnicas diferentes de recobrimento do cristal, verificando qual delas apresentaria resultados mais promissores.

Estudos sobre o envelhecimento da película após preparo, mostraram que nenhum efeito considerável foi observado quanto à captação do poluente, mesmo após dois meses.

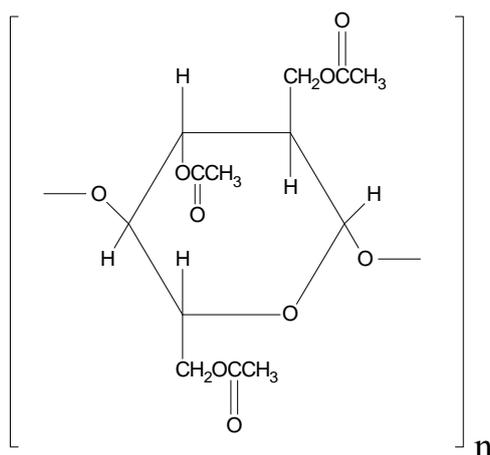
A fonte artesanal de amônia foi testada adequadamente, mostrando-se bastante satisfatória e facilitando os trabalhos, tendo em vista os elevados preços e demora das importações destas fontes certificadas.

Nos estudos de reversibilidade, o sensor em questão mostrou-se irreversível, o que nos impediu de verificar o tempo de vida de uma mesma película para vários ciclos consecutivos. Porém, esta ausência de reversibilidade é compensada pela facilidade de preparação, elevada sensibilidade e pelo curto tempo gasto na análise, ficando demonstrado sua grande potencialidade na detecção de amônia no ar ambiente.

## VII - APÊNDICE

Este apêndice traz a estrutura química de algumas das substâncias investigadas como substrato captor para benzeno e amônia.

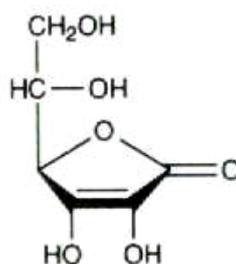
### ACETATO DE CELULOSE<sup>(74)</sup>

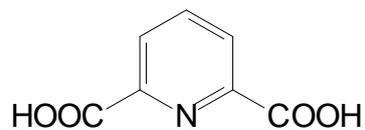
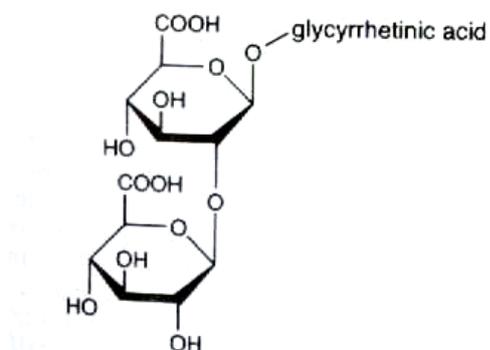
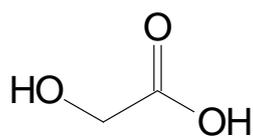
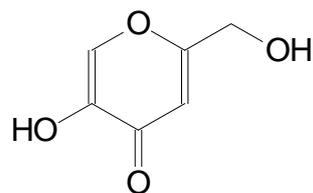


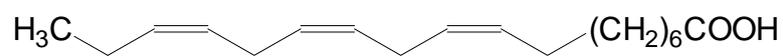
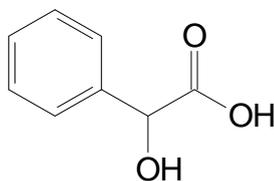
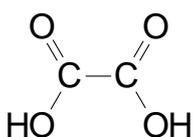
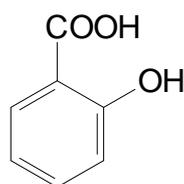
### ÁCIDO AMINO-N-BUTÍRICO<sup>(75)</sup>



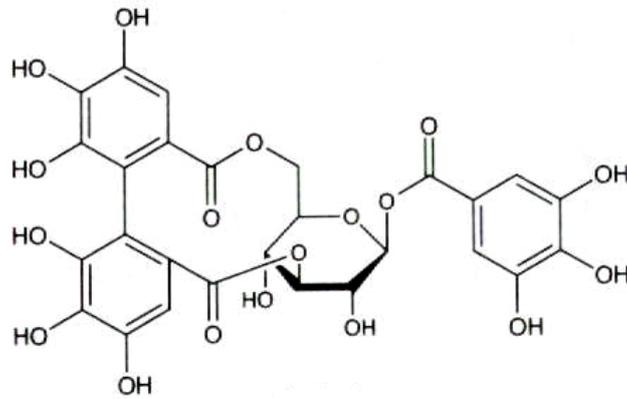
### ÁCIDO ASCÓRBICO<sup>(75,74)</sup>



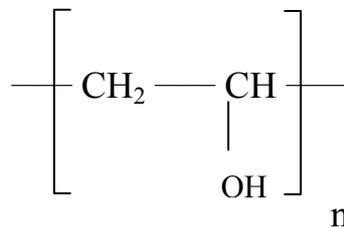
**ÁCIDO DIPICOLÍNICO<sup>(75)</sup>****ÁCIDO GLICIRRHÍZICO<sup>(74)</sup>****ÁCIDO GLICÓLICO<sup>(74)</sup>****ÁCIDO KÓJICO<sup>(74)</sup>**

**ÁCIDO LINOLÊNICO<sup>(74)</sup>****ÁCIDO MANDÉLICO<sup>(74)</sup>****ÁCIDO OXÁLICO<sup>(75)</sup>****ÁCIDO SALICÍLICO<sup>(74)</sup>**

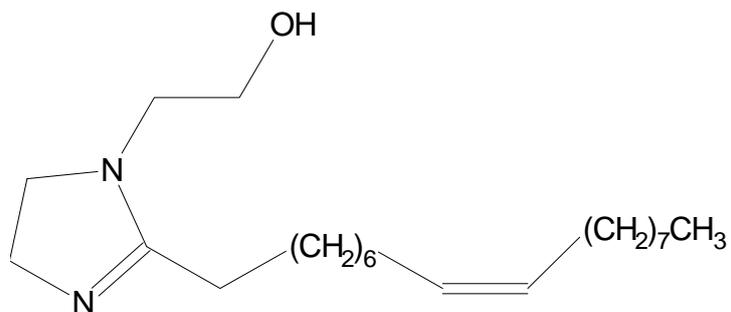
### ÁCIDO TÂNICO<sup>(74)</sup>



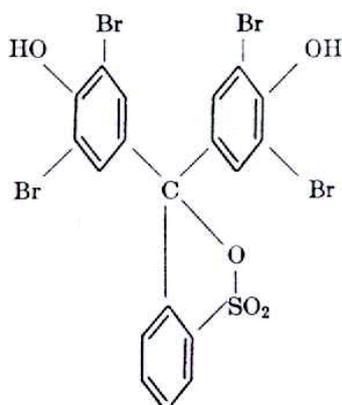
### ÁLCOOL POLIVINÍLICO<sup>(74)</sup>



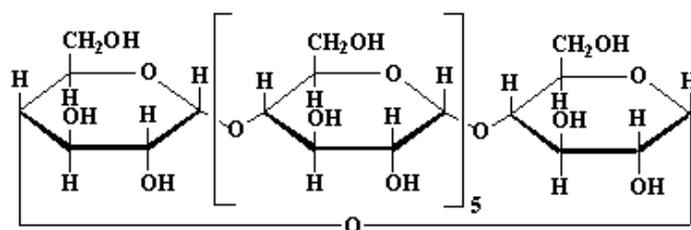
### AMINA 220 (ALLTECH)<sup>(74)</sup>



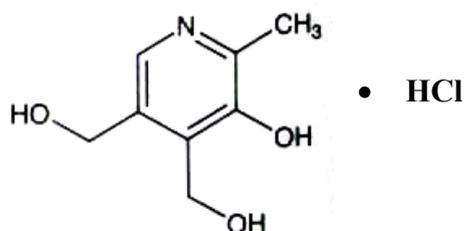
### AZUL DE BROMOFENOL<sup>(76)</sup>

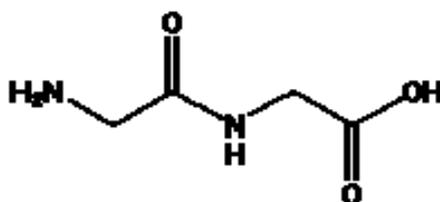
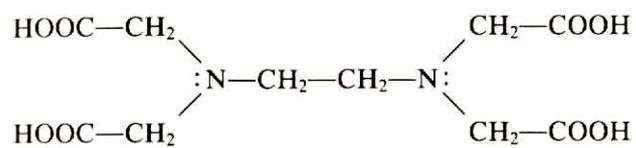
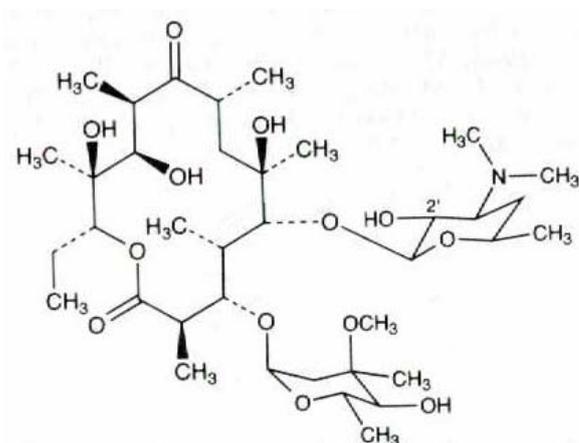


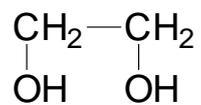
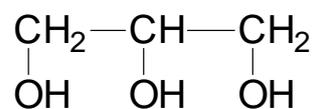
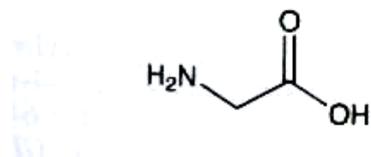
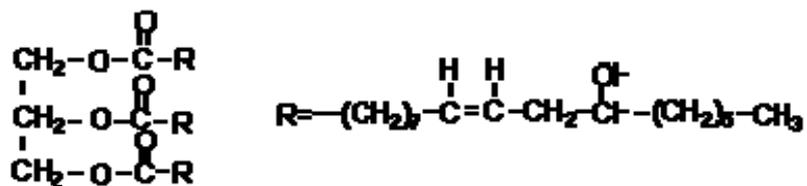
### β-CICLODEXTRINA

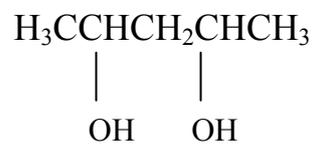
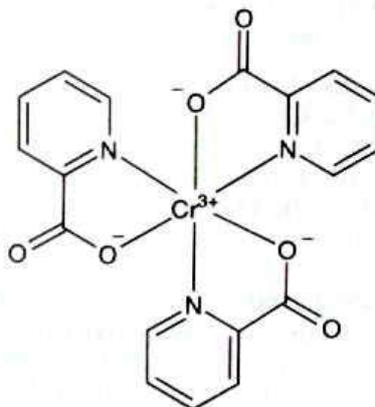
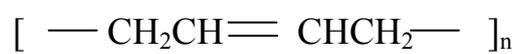


### CLORIDRATO DE PIRIDOXINA<sup>(74)</sup>

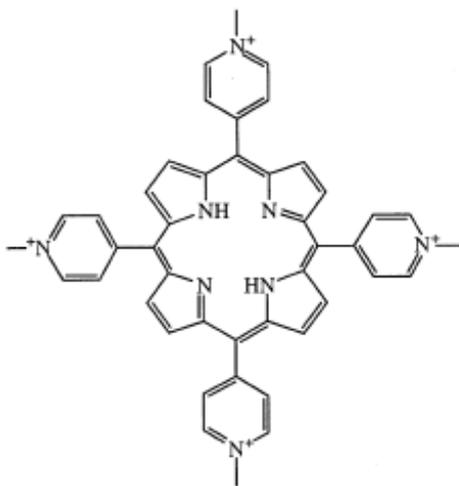


**DIETILENOGLICOL<sup>(75)</sup>****DIGLICINA****EDTA<sup>(77)</sup>****ERITROMICINA<sup>(74)</sup>**

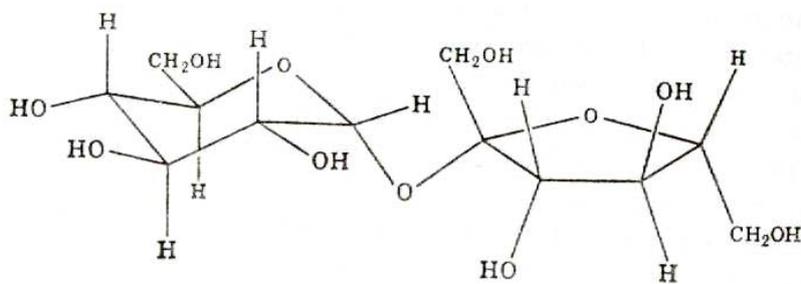
**ETILENOGLICOL<sup>(75)</sup>****GLICERINA<sup>(75)</sup>****GLICINA<sup>(74)</sup>****ÓLEO DE MAMONA<sup>(78)</sup>**

**2,4 – PENTANODIOL<sup>(75)</sup>****PICOLINATO DE CRÔMIO<sup>(74)</sup>****POLIBUTADIENO<sup>(75)</sup>**

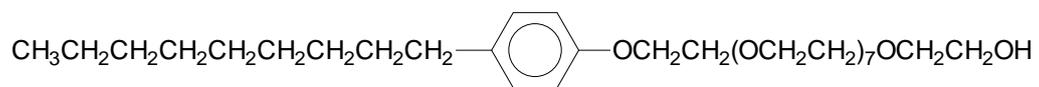
**PORFIRINA<sup>(72)</sup>**

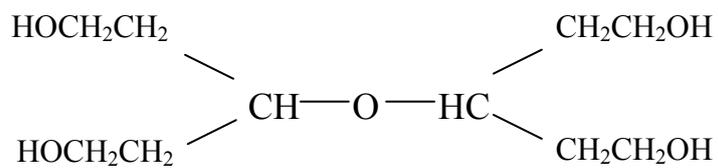
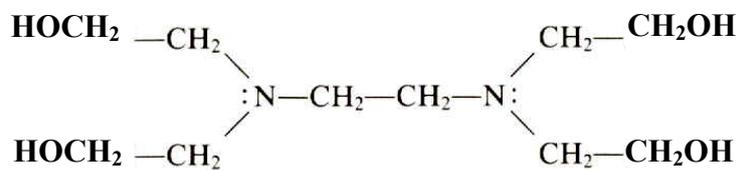
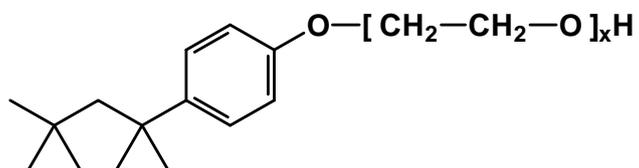


**SACAROSE<sup>(75)</sup>**

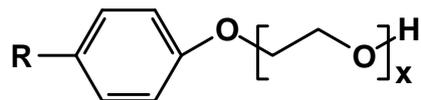


**TERGITOL NPX**



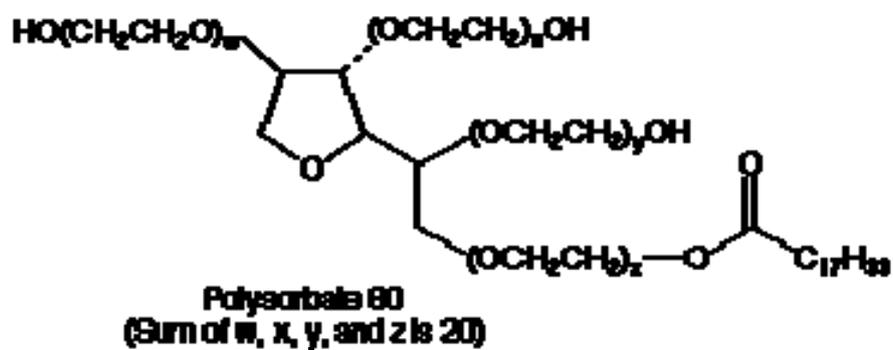
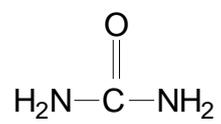
**TETRAÉTIENOGLICOL DIMÉTIL ÉTER****THEED****TRITON X-100**

X = 9 ou 10

**TRITON X-305**

R = Octil (C<sub>8</sub>)

X = 30

TWEEN 80<sup>(74)</sup>URÉIA<sup>(75)</sup>

## VIII – REFERÊNCIAS

1. SEWELL, G.H. **Administração e controle da qualidade ambiental.** (Tradução: Gildo Magalhães dos Santos Filho), São Paulo, EPU, EDUSP, CETESB (1978), 301 p.
2. CROSBY, D.G. **Environmental toxicology and chemistry.** New York: Oxford University Press, (1998), 336 p.
3. [www.sedes.com.br/cecap/apostilas](http://www.sedes.com.br/cecap/apostilas) - acessado em 05/10/2003
4. [www.ultimaarcadenoe.com.br](http://www.ultimaarcadenoe.com.br) - Acessada em 28/09/2003
5. HOLDGATE, M.W. **A perspective of environmental pollution,** Cambridge, Cambridge University (1979).
6. ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution,** Glasgow, Blackie Academic (Chapman & Hall) (1993).
7. KEITH, L.H. (ed.) **Principles of environmental sampling,** Washington DC, American Chemical Society (1988).
8. COUTRIM, M.X. **Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de indicador biológico de exposição ao benzeno,** Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Paulo, São Paulo, (1998) /Tese de Doutorado/.
9. CADY, W.G. **Piezoelectricity,** New York, McGraw-Hill (1946).
10. LU, C.; CZANDERNA, A.W. (ed.) **Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances.** In: Methods and phenomena – their applications in science and technology (series), Amsterdam, Elsevier (1984), v. 7.
11. MASON, W.P. **Piezoelectric crystals and their applications to ultrasonics,** New York, D. Van Nostrand (1950).
12. HEISING, R.A. **Quartz crystal for electrical circuits,** New York, D. Van Nostrand (1946).

13. BLACKBURN, R.K. **U.S.Patent 2.536.025** (02/01/1951).
14. HAMMOND, D.L.; ADAMO, C.A.; SCHMIDT, P. A linear, quartz-crystal-sensing element. **ISA Trans.**, v.4, p.349, 1965.
15. OBERG, P.; LOGENSJO, J. **Ver. Sci. Instr.**, v.30, p.1053, 1959.
16. O'NEILL, C.E.; YATES, D.J.C. The effect of the support on the infrared spectra of carbon monoxide adsorbed on nickel. **J. Phys. Chem.**, v.65, p.901, 1961.
17. SLUTSKY, L.J.; WADE, W.H. Adsorption of gases on quartz single crystals. **J. Chem. Phys.**, v.36, n.10, p.2688-92, 1962.
18. VAN DYKE, K.S. **U.S.Patent 257.171** (04/07/1945).
19. KING, W.H., JR. Piezoelectric sorption detector. **Anal. Chem.**, v.36, n.9, p.1735, 1964.
20. WADE, W.H.; ALLEN, R.C. Kinetics of chemisorption of oxygen in aluminum. **J. Colloid and Interface Sci.**, v.27, p.722-33, 1968.
21. FISCHER, W.F.; KING, W.H., JR. A new method for measuring the oxidation stability of elastomers. **Anal. Chem.**, v.39, n.11, p.1265, 1967.
22. LITTLER, R.L. **U.S.Patent 3.253.219** (29/05/1966).
23. GUILBAULT, G.G. The use of mercury(II) bromide as coating in a piezoelectric crystal detector. **Anal. Chim. Acta**, v.39, p.260-64, 1967.
24. ERNST, W.G. **Minerais e Rochas**. Tradução e Adaptação de Evaristo Ribeiro Filho, Editora Edgard Blücher Ltda, EDUSP, São Paulo, (1971), 163 p.
25. LEINZ, V.; AMARAL, S.E. **Geologia Geral**, São Paulo, Companhia Editora Nacional, (1978), 397 p.
26. SHELDON, J.C.; TYREE, S.Y. Addition compounds of metal halides with  $POX_3$  compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, v.80, p.4775, 1958.

27. ANDRADE, J.F. **“Sobre a utilização de detectores de cristais piezelétricos para poluentes no ar”** Universidade de São Paulo. Departamento de Química da FFCLRP. Ribeirão Preto – SP / Tese de Livre-Docência /.
28. WARNER, A.W. - **Micro weighing with the quartz crystal oscillator theory and design**. In: Ultra Microweight Determination in Controlled Environments (Wolsky & Zdanuk, eds.), New York, Wiley (1969), p. 137.
29. ANDRADE, J.F.; FATIBELLO-FILHO, O.; OLIVEIRA-NETO, G.; GUILBAULT, G.G. Aplicações analíticas dos cristais piezoelétricos. **Quím. Nova**, v.14, n.4, p.272-78, 1991.
30. FARIA, R.C. **Desenvolvimento de instrumentação em microbalança de cristal de quartzo para aplicações em eletroanalítica e biossensores**, Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia do Departamento de Química, São Carlos, (2000) /Tese de Doutorado/.
31. LOSTIS, M.P. **J. Phys. Radium**, v.20, p.25, 1959.
32. STOCKBRIDGE, C.D. **Resonance frequency versus mass added to quartz crystal**. In: Vacuum Microbalance Techniques (Behrndt, K.H., ed.), New York, Plenum Press (1966), p. 193, v. 5.
33. SAUERBREY, G. Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. **Z. Phys.**, v.155, p.206-222, 1959.
34. SAUERBREY, G. **Z. Phys.**, v.178, p.457, 1964.
35. THOMPSON, M.; KIPLING, A.; DUNCAN-HEWITT, W.C.; RAJAKOVIC, L.V.; CAVIC-VLASAK, B.A. Thickness-shear-mode Acoustic Wave Sensors in the Liquid Phase, **Analyst**, v.116, p.881, 1991.

36. KING, W.H., Jr. **U.S.Patent 3.164.004** (05/01/1965).
37. KING, W.H., Jr. **Res./Develop.**, v.20, p. 28, 1969.
38. KING, W.H., Jr. **Applications of the quartz crystal resonator**. In : Vacuum Microbalance Techniques (Czanderna, A.W., ed.), New York, Plenum Press (1971), pp. 183-99, v.8.
39. KARMARKAR, K.H.; GUILBAULT, G.G. A new design and coatings for piezoelectric crystals in measurement of trace amounts of sulfur dioxide. **Anal. Chim. Acta**, v.71, n.2, p.419-24, 1974.
40. KARMARKAR, K.H.; WEBBER, L.M.; GUILBAULT, G.G. **Environ. Lett.**, v.8, p.345, 1975.
41. KARMARKAR, K.H.; WEBBER, L.M.; GUILBAULT, G.G. Measurement of sulfur dioxide in automobile exhausts and industrial stack gases with a coated piezoelectric crystal detector. **Anal. Chim. Acta**, v.81, n.2, p.265-71, 1976.
42. KARMARKAR, K.H.; GUILBAULT, G.G. The detection of ammonia and nitrogen dioxide at the parts per billion level with coated piezoelectric crystal detectors. **Anal. Chim. Acta**, v.75, n.1, p.111-17, 1975.
43. WEBBER, L.M.; GUILBAULT, G.G. Coated piezoelectric crystal detector for selective detection of ammonia in the atmosphere. **Anal. Chem.**, v.48, n.14, p.2244-47, 1976.
44. SCHEIDE, E.P.; GUILBAULT, G.G. Piezoelectric detectors for organophosphorus compounds and pesticides. **Anal. Chem.**, v.44, n.11, p.1764, 1972.
45. SHACKELFORD, W.M.; GUILBAULT, G.G. A piezoelectric detector for organophosphorus pesticides in the air. **Anal. Chim. Acta**, v.73, n.2, p.383-89, 1974.

46. TOMITA, Y.; GUILBAULT, G.G. Coating for a piezoelectric crystal sensitive to organophosphorus pesticides. **Anal. Chem.**, v.52, p.1484, 1980.
47. WEBBER, L.M.; KARMARKAR, K.H.; GUILBAULT, G.G. A coated piezoelectric crystal detector for the selective detection and determination of hydrogen sulfide in the atmosphere. **Anal. Chim. Acta**, v.97, n.1, p.29-35, 1978.
48. HLAVAY, J.; GUILBAULT, G.G. Detection of hydrogen chloride gas in ambient air with a coated piezoelectric quartz crystal. **Anal. Chem.**, v.50, n.7, p.965, 1978.
49. GUILBAULT, G.G.; LOPEZ-ROMAN, A.; BILLEDEAU, S.M., **Anal. Chim. Acta**, v.58, p.421, 1972.
50. O'SULLIVAN, C.K.; GUILBAULT, G.G. Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications. **Biosensors Bioelectron.**, v.14, p.663-70, 1999.
51. MATSUDA, T. et al. – **ASAIO J.**, v.38, p.M171, 1992.
52. SKLÁDAL, P.; MINUNNI, M.; MASCINI, M.; KOLÁ, V.; FRÁNEK, M. Characterization of monoclonal antibodies to 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using a piezoelectric quartz crystal microbalance in solution. **J. Immunol. Methods**, v.176, p.117, 1994.
53. MINUNNI, M.; MASCINI, M.; GUILBAULT, G.G.; HOCK, B. – **Anal. Lett.**, v.28, p.749, 1995.
54. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) – **Benzene**. In: The Environmental Health Criteria Series, Geneva, WHO-IPCS (1993) / Environmental Health Criteria 150 /.
55. FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. **Amônia (NH<sub>3</sub>) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise**. Quim. Nova, v.27, n.1, p.123-30, 2004.

56. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) – **Ammonia**. In: The Environmental Health Criteria Series, Geneva, WHO-IPCS (1986) / Environmental Health Criteria 54/.
57. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic Chemistry**. 3<sup>th</sup> ed. Oxford: Oxford University Press, 1999, 765p.
58. FRITSCHÉ, U.; GERNERT, M. **Gas-sensitive electrode applied to the continuous measurement of atmospheric ammonia**, *Anal. Chim. Acta*, v.244, p. 179-82, (1991)
59. LUO, Y.Y.; ALOTHMAN, R.; CHRISTIAN, G.D.; RUZICKA, J. Flow sequential injection determination of gaseous ammonia with a glass diffusion denuder, **Talanta**, v.42, p.1545-51, 1995.
60. FRENZEL, W.; GRIMM, E.; GRUETZMACHER, G. Evaluation of a diffusive sampling method for the determination of atmospheric ammonia, **J. Anal. Chem.**, v.351, p.19-26, 1995.
61. TERUEL, F.S. **Estudo sobre a determinação de amônia e tolueno diisocianato utilizando microbalança piezelétrica**, Universidade de São Paulo. Departamento de Química da FFCLRP. Ribeirão Preto – SP, (1999) / Dissertação de Mestrado /.
62. GOMES, M.T.S.R.; NOGUEIRA, P.S.T.; OLIVEIRA, J.A.B.P. Quantification of CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S with a single coated piezoelectric quartz crystal, **Sens. Actuators B**, v.68, p.218-22, 2000.
63. MIRMOHSENI, A.; OLADGARAGOZE, A. Construction of a sensor for determination of ammonia and aliphatic amines using polyvinylpyrrolidone coated quartz crystal microbalance. **Sens. Actuators B**, v.89, p.164-72, 2003.
64. O'KEEFFE, A.E.; ORTMAN, G.C. Primary standards for trace gas analysis. **Anal. Chem.**, v.38, p.760, 1966.

65. TECKENTRUP, A.; KLOCKOW, D. Preparation of refillable permeation tubes. **Anal. Chem.**, v.50, n.12, p.1728, 1978.
66. CARDOSO, A.A. – **Estudos sobre a produção de misturas gasosas padronizadas a partir do método da difusão**, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, (1986) /Dissertação de Mestrado/.
67. NELSON, G.O. **Controlled test atmospheres: principles and techniques**, Ann Arbor, MI, Ann Arbor Science Publisher, (1971), 247p.
68. FINKLEA, H.O.; PHILLIPPI, M.A.; LOMPERT, E. Highly sorbent films derived from  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-picoline})_4$  for the detection of chlorinated and aromatic hydrocarbons with quartz crystal microbalance sensors. **Anal. Chem.**, v.70, n.7, p.1268-76, 1998.
69. JARRETT, M.R.; FINKLEA, H.O. Detection of nonpolar vapors on quartz crystal microbalances with  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-picoline})_4$  coatings. **Anal. Chem.**, v.71, n.2, p.353-57, 1999.
70. SCHAEFFER, W.D.; DORSEY, W.S.; SKINNER, D.A.; CHRISTIAN, C.G. Separation of xylenes, cymenes, methylnaphthalenes and other isomers by clathration with inorganic complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v.79, p.5870-76, 1957.
71. RAKSAKON, C.; LIMTRAKUL, J. Adsorption of aromatic hydrocarbon onto H-ZSM-5 zeolite investigated by ONIOM study. **J. Mol. Struct.**, v.631, p.147-56, 2003.
72. LERAY, I.; VERNIÈRES, M.C.; CHARRETON, C.B. Porphyrins as probe molecules in the detection of gaseous pollutants: detection of benzene using cationic porphyrins in polymer films. **Sens. Actuators B**, v.54, p.243-51, 1999.
73. LEITE, F. **Validação em análise química**. 4.ed., Campinas-SP, Editora Átomo, 2002, 279p.

74. THE MERCK INDEX: **An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals**. 5<sup>th</sup> ed., Whitehouse Station, N J, 1996, 2548p.
75. MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**. 8.ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1986, 1646p.
76. VOGEL, A.I. **Química orgânica: Análise orgânica qualitativa**. Rio de Janeiro. LTC, 1988, p.1041, v.3.
77. SKOOG, D.A., HOLLER, F.J.; WEST, D.M. **Analytical Chemistry: An Introduction**. 5<sup>th</sup> ed., Philadelphia, Saunders College Publishing, 1990, 642p.
78. VILLAR, W. Polóis. In: \_\_\_\_\_. Química e tecnologia dos poliuretanos. 3.ed. Rio de Janeiro: Villar Consultoria, 2002. Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br>. Acesso em: 21 jun. 2005.