

José F. de Andrade

Departamento de Química, FFCLRP - USP, 14.049 - Ribeirão Preto - SP

Orlando Fatibello Filho

Departamento de Química, UFSCar - 13.560 - São Carlos - SP

Graciliano de Oliveira Neto

Instituto de Química, UNICAMP - 13.081, Campinas - SP

George G. Guilbault

Department of Chemistry, University of New Orleans - New Orleans - LA 70 148 - USA

Recebido em 11/4/91; cópia revisada em 26/8/91

Some applications of the piezoelectric quartz crystal detector in different areas of analytical chemistry are presented. The analysis of environmental pollutants is one of the most useful analytical application of these sensors. Their selectivity and sensitivity are very good. Parts per trillion levels of atmospheric pollutants are generally detectable, with a large linear response in the ppm and ppb concentration range. The principle of detection by a piezoelectric crystal is that the vibration frequency of an oscillating crystal is decreased by the presence of a coating on its surface. Specific detectors have been developed for several compounds.

Keywords: Piezoelectric crystals, quartz detectors, analytical applications, atmospheric pollutants.

INTRODUÇÃO

Historicamente, segundo relato de Cady¹, Coulomb foi o primeiro a conjecturar a possível produção de eletricidade pela aplicação de pressão sobre um material adequado. Mais tarde, por volta de 1820, Becquerel² realizou alguns experimentos mostrando que certos cristais exibiam esses efeitos elétricos, quando submetidos a compressões. Apesar de muitos outros cientistas terem tido contato com o fenômeno da "piezoelectricidade", o crédito de serem os primeiros a observar e investigar tal propriedade ficou com os irmãos Pierre e Jacques Curie, em 1880^{3,4}.

Esses pesquisadores mostraram que quando alguns cristais, incluindo-se o quartzo natural, eram comprimidos em direções particulares, um potencial elétrico produzia-se entre as superfícies deformadas, sendo o mesmo proporcional à pressão aplicada. Mais tarde eles verificaram o efeito oposto, já previsto por Lippmann⁵, isto é, que a aplicação de uma voltagem sobre um cristal de quartzo provocava distorções físicas no mesmo e, que o coeficiente piezoeletrico deste material tinha o mesmo valor para os efeitos direto e inverso. Observaram ainda que o quartzo, submetido a uma breve carga elétrica, vibra mecanicamente por um curto período, até o equilíbrio físico ser restabelecido.

A piezoelectricidade permaneceu como uma curiosidade até a primeira guerra mundial, quando as necessidades impostas levaram sua aplicação às comunicações de rádio e desenvolvimento do sonar. Dispositivos semelhantes foram utilizados e aperfeiçoados para a detecção de submarinos, durante a segunda guerra.

Os cristais possuidores desta importante propriedade podem ser previstos através de estudos cristalográficos. A piezoelectricidade ocorre em cristais que não possuem um centro de simetria, dos quais existem 21 classes⁶. O efeito piezoeletrico surge quando a compressão sobre um material dielétrico deforma o entrelaçamento cristalino, causando uma separação dos centros de gravidade de espécies opostamente carregadas, o que provoca um momento dipolar em cada molécula. Os primeiros tratamentos matemáticos deste efeito podem ser encontrados no trabalho de Cady¹.

Nestes estudos sobre o fenômeno da piezoelectricidade, foi visto que se alterando o ângulo de corte do cristal de quartzo, em relação ao seu eixo óptico, o coeficiente de temperatura do cristal podia ser mudado. O quartzo alfa tem sido o mais amplamente usado como detector piezoeletrico, devido às suas características particularmente desejáveis, ou seja, insolubilidade em água e resistência a altas temperaturas (até 579°C), sem perder suas propriedades piezoeletricas.

A frequência ressonante do quartzo depende das dimensões físicas da lâmina cristalina e da espessura dos eletrodos metálicos "depositados" sobre a mesma. Tal frequência é normalmente obtida usando-se um freqüencímetro, acoplado a um circuito oscilador. Para a finalidade de sensor piezoeletrico, somente as lâminas de quartzo com cortes em ângulos AT e BT são úteis⁷. AT e BT se referem à orientação do corte laminar em relação à estrutura cristalina. Esses dois modos laminares têm alta frequência e vibram em um eixo favorável (paralelo à maior superfície). Tais lâminas têm coeficientes de temperatura muito baixos ou zero (na faixa de uso) e têm superfícies que são antiodais em deslocamento. Esses parâmetros são funções críticas do ângulo de corte do cristal. O corte AT é superior em coeficiente de temperatura (cerca de 1ppm/°C no intervalo de 10 a 50°C)⁸ e em sensibilidade de massa. A vibração deve ocorrer somente na direção do plano da lâmina.

Os cristais de quartzo mais freqüentemente usados em trabalhos analíticos são os de 9MHz, disponíveis comercialmente para uso como osciladores em circuitos eletrônicos. As dimensões das lâminas de quartzo variam entre 10 e 16 mm e apresentam formatos de disco, quadrado e até retangular, com aproximadamente 0,15 mm de espessura (Figura 1). As películas metálicas circulares (eletrodos), que são colocadas em ambos os lados dos cristais, apresentando espessuras de 3.000 a 10.000 Å e diâmetros de 3 a 8 mm, são feitas de ouro, prata, alumínio ou níquel.

Em 1959, imaginando uma sensível microbalança, Sauerbrey^{9,10} relacionou, através de uma expressão, a massa dos filmes metálicos depositada sobre os cristais e a variação da frequência ressonante dos mesmos. Esta relação foi derivada para cristais de quartzo do tipo AT, comumente empregados,

sendo o campo elétrico aplicado ao longo do eixo y (perpendicular à superfície do cristal).

Essa equação (I), apresentada a seguir, prediz que um cristal comercialmente disponível de 9 MHz teria uma sensibilidade de massa de aproximadamente 400 Hz/μg, ou ainda, para um cristal de 15MHz, a sensibilidade seria de 2600 Hz/μg. Fica assim aparente que este tipo de detector pode ser um indicador de massa extremamente sensível. O limite de detecção teórico é estimado ser de aproximadamente 10⁻¹²g (Warner & Stockbridge)¹¹.

$$\Delta F = -2,3 \times 10^6 F^2 \Delta M / A, \text{ onde:} \quad (I)$$

ΔF = variação na frequência devida ao recobrimento (película metálica ou "coating") Hz;

F = frequência ressonante da lâmina cristalina, MHz;

ΔM = massa da película depositada, g

A = área do depósito (película), cm²

De maneira mais simplificada, a equação acima pode ser escrita:

$$\Delta F = - K \cdot \Delta M \quad (II)$$

Sauerbrey testou com sucesso a sua equação evaporando finíssimos filmes metálicos sobre os cristais, pesando-os em balança analítica e monitorando eletronicamente as variações de frequências ocorridas. Metais e muitos outros sólidos podem alterar a frequência, sem afetar grandemente a capacidade de vibração do cristal.

Entretanto, quando líquidos são aderidos à superfície do detector, a habilidade de vibração é geralmente prejudicada e diminuída, porque a superfície vibrante do cristal dissipa energia para o meio líquido. Para o caso de gases, quando um gás é "adsorvido" sobre uma película adequada (coating), a vibração do detector varia proporcionalmente com a concentração superficial.

Os dispositivos piezoelétricos têm sido usados por muitos anos para controle da frequência no campo das comunicações, como filtros seletivos em sistemas eletrônicos e como sensores térmicos na medida exata de temperaturas. Microfones, aparelhos de audição, receptores telefônicos, antenas, câmaras fotográficas (flashes), acendedores de fogões, vitrolas e relógios de quartzo são outros exemplos familiares do emprego da piezoelectricidade. Recentemente, esses dispositivos vêm sendo grandemente empregados em química analítica, para a detecção e determinação de microconcentrações de substâncias.

Nestes últimos anos, os sensores piezoelétricos têm sido desenvolvidos para determinações seletivas e sensíveis de vários poluentes atmosféricos¹²⁻¹⁴, além de muitas outras aplicações analíticas¹⁵⁻¹⁸, sobre as quais se pretende discorrer de maneira sumarizada neste trabalho.

EXPERIMENTAL

Os cristais de quartzo usados são geralmente de 9 ou 10 MHz, contendo finíssimos depósitos (filmes) de ouro (eletrodos) em ambos os lados. Esses cristais são do tipo AT e vêm montados em suportes cerâmicos modelos HC 25/U (Jan Crystals Mfg.Co.), conforme Figura 1.

O arranjo experimental típico, utilizando detectores piezoelétricos, é bem simples (Figura 2). A célula de vidro é construída de modo a oferecer ótima sensibilidade em sistemas de fluxo. A instrumentação consiste de um oscilador transistorizado OX de baixa frequência, controlado por uma fonte regulada. A voltagem constante aplicada ao oscilador é de 9 V. A

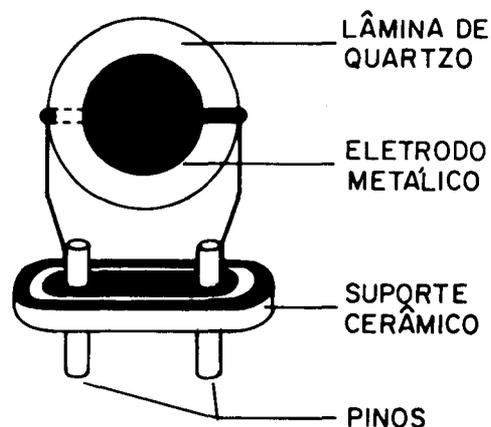


Figura 1 - Detalhes de um cristal piezoelétrico típico de quartzo.

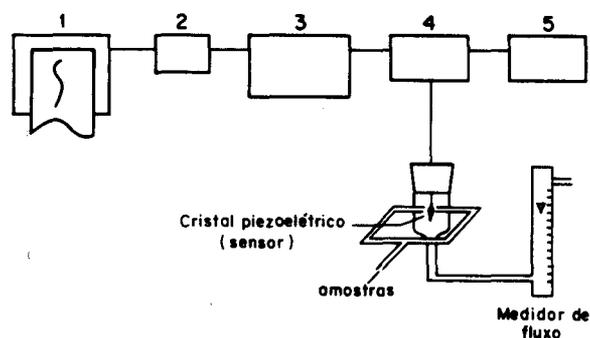


Figura 2 - Aparelhagem experimental:

- 1) Registrador;
- 2) Conversor digital-analógico;
- 3) Freqüencímetro;
- 4) Oscilador e
- 5) Fonte reguladora de voltagem.

vibração do cristal é monitorada por um freqüencímetro digital, cuja leitura pode ser transformada por um conversor acoplado, para que os sinais possam ser registrados. Desta forma, as variações de frequência podem ser tomadas do medidor de oscilações ou do registro gráfico.

O gás de arraste usado é geralmente nitrogênio ou ar seco. As amostras podem ser "geradas" de várias maneiras. Geralmente, quando se trata de poluentes gasosos, a exemplo do gás sulfídrico (H₂S), pode-se utilizar os chamados tubos de permeação (Figura 3). Tal dispositivo fornece concentrações ajustáveis constantes do poluente, em fluxo contínuo, controlando-se o gás de arraste e a temperatura, com a ajuda de um sistema de calibração (Ex. Precision Gas Standards Generator, modelo 570C, Kin-Tek Laboratories, Texas City). Esses tubos de permeação, existentes em diferentes modelos e para um número enorme de substâncias, são encontrados no mercado norte-americano.

Para a montagem de um método analítico, a maior dificuldade é encontrar uma película ("coating") adequada, isto é, que seja seletiva, sensível (por exemplo, ao poluente) e reversível. Ultimamente, têm-se tentado películas à base de polímeros estabilizados, diversas fases estacionárias cromatográficas (CG), enzimas imobilizadas e outras substâncias bioló-

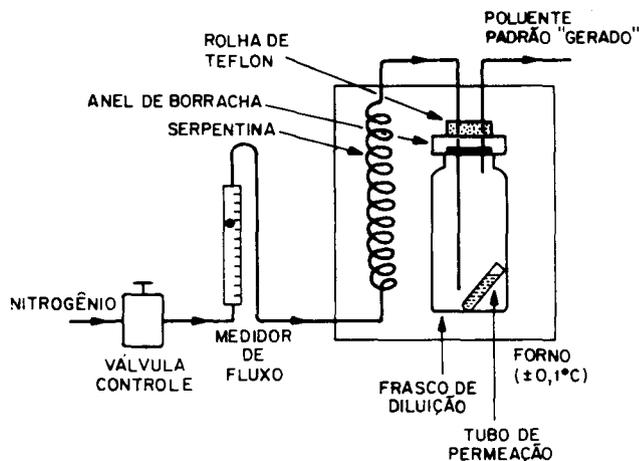


Figura 3 - Esquema experimental da utilização de um tubo de permeação

gicas. Estudos de reprodutibilidade (precisão), de duração do sensor (tempo de vida), da massa da película, do melhor fluxo, do efeito da temperatura, da umidade, do tempo de contacto (sensor-amostra), de calibração e de possíveis interferentes se fazem necessários.

As grandes vantagens dos sensores piezoelétricos são o baixo custo, a alta sensibilidade, rapidez de resposta, aparelhagens simples e até portáteis.

DETECTORES PARA CROMATOGRAFIA GASOSA

Os primeiros a usarem o relacionamento entre frequência e massa, para o desenvolvimento de detectores, foram Slutsky & Wade, em 1962¹⁹. Eles trabalharam em experimentos envolvendo a adsorção de gases diretamente sobre as faces dos cristais. Somente em 1964 os cristais piezoelétricos "recobertos" foram realmente aplicados. Naquela oportunidade, King^{20,21} recobriu os cristais com diferentes substratos usados em colunas cromatográficas, para detectar os efluentes gasosos. Desde que a frequência de um cristal vibrante pode ser facilmente medida dentro de $\pm 1,0$ Hz, qualquer troca na oscilação maior que este valor seria bem detectada. Sabendo que os substratos cromatográficos (fases estacionárias) são úteis na partição de vários gases sobre uma coluna, King propôs que eles seriam também capazes de interagir com os mesmos componentes de um fluxo gasoso, enquanto os efluentes estivessem em contacto com a superfície do cristal (detector). A frequência do cristal depende da massa do recobrimento, que por sua vez varia com a massa do gás a ele "adsorvido". Usando a equação I, King estimou que o limite de detecção estava por volta de 10^{-9} g. Além disso, ele verificou que esta alta sensibilidade era completamente independente do gás de arraste, já que o mesmo não interagiu com o substrato. King chamou tal dispositivo de "Detector Piezoelétrico de Sorção", desde que o fenômeno "é provavelmente uma combinação de adsorção e absorção".

A alta sensibilidade, seletividade e robustez do detector em questão o tornavam ideal para propósitos analíticos e vários artigos excelentes, sobre suas aplicações em CG, foram publicados por Karasek et al.²²⁻²⁴ e por Edmonds & West²⁵.

DETECTORES PARA VAPOR DE ÁGUA

King desenvolveu também o primeiro detector piezoelétrico para umidade capaz de acusar 0,1 ppm de vapor^{20,21,26}.

Desde que as isotermas de adsorção de muitos materiais são conhecidas, a "performance" de um detector de "sorção" pode ser prontamente suposta. A adsorção relativa da água sobre cristais recobertos com peneiras moleculares, polímeros higroscópicos, sílica gel e líquidos polares foi investigada por King. Os substratos líquidos apresentaram respostas rápidas e lineares, mas os sólidos foram mais sensíveis. Cristais não recobertos também foram testados apresentando uma eficiência muito mais baixa. Um detector seletivo para água, baseado em um cristal recoberto por um polímero higroscópico, existe comercialmente desde 1964^{27,28}. Este instrumento é capaz de detectar umidade a nível de ppm, em 30 s, com alta seletividade e longo tempo de vida do detector.

Muitos estudos têm demonstrado conclusivamente que os detectores piezoelétricos podem ser empregados para medir a umidade da atmosfera de Marte. O ambiente atmosférico marciano difere dramaticamente do da Terra. Por exemplo, recentes pesquisas espaciais mostram que a atmosfera de Marte contém 80% de CO₂ e a Terra somente 0,03%. A pressão atmosférica marciana total é de aproximadamente 6 a 8 mbar e evidências sugerem que a pressão de vapor d'água pode variar de 50 para 0,9 mm. Assim, para se medir exatamente a umidade sob condições tão adversas, a solução encontrada foi utilizar um higrômetro de King munido com vários sensores, cada um recoberto por um polímero diferente, já que vários materiais podem servir como substrato detector e cada um tem o seu próprio intervalo de utilidade (faixa de concentração útil). Desta forma, diferentes métodos foram desenvolvidos para determinar quantitativamente a umidade, sob diferentes condições de temperatura e pressão.

Mais recentemente, muitos trabalhos podem ser vistos na literatura, principalmente de autores japoneses, desenvolvendo novos sensores e higrômetros²⁹⁻³².

DETECTORES PARA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Um detector de massa universal para CL, baseado nas propriedades piezoelétricas do cristal, foi desenvolvido por Schulz & King³³. Neste sistema, o efluente de um cromatógrafo líquido é espalhado sobre a superfície do cristal, o solvente é evaporado e a massa do soluto residual é determinada pela variação de frequência. Esta amostragem do líquido e a deposição do soluto podem ser feitas em intervalos rápidos. Espalhamento, secagem e medida são acompanhadas em 10 s e a sensibilidade obtida é similar àquela dos detectores cromatográficos líquido-líquido comuns. Muitas vantagens, porém, foram sumarizadas pelos autores, como exemplo: o detector piezoelétrico é igual, quando não superior, ao detector refratômetro diferencial; é não-destrutivo; tem alta sensibilidade; grande intervalo de medida dinâmica; detector de massa; detector universal; independe da temperatura, pressão ou variações de fluxo do cromatógrafo; impurezas voláteis não interferem; qualquer solvente ou mistura pode ser usado e as respostas digitais são compatíveis com equipamentos de processamentos digitais.

Outros trabalhos neste tópico podem ser encontrados na literatura^{34,35}.

DETECTOR PARA MICROPESAGENS (MICROBALANÇA)

As vantagens da micropesagem com um cristal de quartzo sobre as técnicas convencionais são a alta sensibilidade (menos de 1 ng/cm²) e rápido tempo de resposta. Esta sensibilidade permite observar os estágios iniciais da reação de menos do que 0,01 monocamada de um adsorbato ou de produtos de reações. O cristal piezoelétrico de quartzo tem sido usado seletivamente para a medida quantitativa de finíssimos filmes depositados em uma superfície^{7,36-38}.

Entre outros exemplos, King²⁶ fez um teste de oxidação da

trabalhos de oxidação permitem um rápido estudo quantitativo dos inibidores, do efeito da luz, do tipo de polímero e suas misturas. Outra interessante aplicação descrita por Haller & White³⁹ foi o uso do cristal piezoelétrico para o estudo da polimerização do butadieno. Fischer & King⁴⁰ relataram a estabilidade de oxidação de um elastômero e King & Corbett⁴¹ estudaram a oxidação e volatilização de asfaltos. A capacidade de permitir essas pesagens sensíveis em pequenos espaços é uma das maiores atrações da microbalança piezoelétrica. Recentemente⁴², aspectos experimentais sobre o uso destes sensores em solução foram discutidos.

PESQUISA DE POLÍMEROS

A solubilidade de vapores em uma ampla variedade de plásticos e elastômeros tem sido medida, de maneira rotineira, usando-se cristais recobertos com polímeros. O equilíbrio entre o vapor e as películas de "borracha" é virtualmente instantâneo, principalmente devido à finíssima espessura do filme (coating). Os resultados produzidos foram altamente precisos permitindo a observação de trocas sutis no polímero. Nesta linha, King^{26,84} desenvolveu estudos sobre uma película de borracha de butila que recobrindo o cristal, foi exposta a vapores de ciclohexano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano e clorofórmio.

Transições em polímeros também podem ser examinadas com os cristais oscilantes. As conclusões derivadas das trocas de frequência foram confirmadas por análise térmica diferencial (DTA)⁴³. Os perfis densidade-temperatura de parafinas normais também foram investigados por Vand⁴⁴, usando uma técnica similar. Henderson et al.⁴⁵ desenvolveram um analisador termogravimétrico de cristal piezoelétrico, que permite as análises de microgramas de amostras à velocidade de 100°C/min. Este dispositivo pode ser aplicado a estudos de volatilização de filmes e estudos de flamabilidade de polímeros.

AEROSSÓIS E PARTÍCULAS SUSPENSAS

A detecção, quantificação e identificação dos componentes de aerossóis e partículas suspensas no ar têm sido de suma importância, com respeito à saúde e segurança. Sem dúvida, ao passo que as propriedades dos aerossóis se tornam melhor conhecidas e seus papéis na toxicologia industrial melhor apreciados, a importância destas análises vem crescendo.

O primeiro a utilizar os cristais piezoelétricos para este propósito foi Chuan⁴⁶. Ele usou uma película adesiva recobrindo um cristal de 10 MHz e determinou partículas de óxido de alumínio na atmosfera. Concentrações de particulados individuais da ordem de 10^{-11} g foram relatadas. A adesão de partículas menores pode ser determinada por integração das trocas de frequências observadas. Mais tarde, Chuan⁴⁷ desenvolveu um aparelho portátil capaz de medir diretamente concentrações de 0,05 a 5mg/m³. Tal dispositivo é insensível a água e vapores poluentes encontrados na atmosfera.

Dentro deste tópico, os mais variados empregos dos detectores piezoelétricos podem ser vistos na literatura⁴⁸⁻⁵².

ANÁLISES ELETROGRAVIMÉTRICAS

Um método para a determinação de traços metálicos em solução foi testado por Mieure & Jones^{53,54}, usando sensores piezoelétricos como detectores eletrogravimétricos. Cristais de quartzo AT, com diferentes frequências, foram usados como cátodos em uma célula eletroquímica. Eles deixaram uma corrente fluir através da célula (por um período conhecido) e removeram o cristal, lavando-o e secando-o. A troca de frequência ocorrida em função da eletrodeposição metálica (aumento de massa) foi usada para determinar a concentração. Soluções de cádmio numa faixa de $5,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-8}$ M foram testadas e a exatidão do método variou de 0,42% a 8,7%,

respectivamente para altas e baixas concentrações.

Em um outro trabalho eletrogravimétrico pioneiro, Nomura & Mimatsu⁵⁵ usaram cristais piezoelétricos revestidos com películas de prata, sobre eletrodos de ouro-platinados, para determinar iodeto em soluções aquosas. Muitos outros trabalhos semelhantes podem ser encontrados na literatura⁵⁶⁻⁵⁸. Embora a eletrogravimetria tenha sempre ocupado um papel importante como método analítico, é discutível se o emprego dos cristais de quartzo trouxe alguma vantagem adicional, além da microdeterminação e da miniaturização.

MEDIDAS EM SOLUÇÕES

Webber & Guilbault⁵⁹ adaptaram um sensor piezoelétrico para a determinação de gases (amônia e gás sulfídrico) em soluções aquosas. Esse método envolve o uso de uma membrana gás-permeável, que isola o cristal da solução, permitindo somente o contacto dos gases de interesse.

Nomura et al.^{60,61} usaram um cristal piezoelétrico, totalmente imerso em soluções orgânicas, para medir suas propriedades de densidade e viscosidade. A frequência do sensor é diretamente dependente da viscosidade, densidade e condutividade específica da solução. Em um desses trabalhos⁶¹, os autores apresentam uma equação relacionando a variação de frequência com tais parâmetros. Estudos mais recentes^{62,63} são vistos na literatura, abordando a dependência de vibração de um cristal em relação aos parâmetros físicos de vários sistemas líquidos. Em outro trabalho similar⁶⁴, foi possível a determinação salina total de uma solução, empregando-se medidas de frequências.

Nomura & Maruyama⁶⁵ constataram que alguns íons metálicos (cobre II, mercúrio II e prata) se eletrodepositam espontaneamente sobre um dos eletrodos do cristal, devido ao aparecimento de um pequeno potencial ($\approx 1,5$ V) entre os dois eletrodos, quando em solução. Baseados nisso, Nomura & Tsuge⁵⁷, usando um oscilador transistorizado e em presença de EDTA (mascarante de interferentes), montaram um método para determinar íons de prata e mercúrio. Outro trabalho muito semelhante e recente, para a determinação de prata em solução, foi apresentado por Yao et al.⁶⁶. Em outro estudo, Nomura et al.⁶⁷, relataram a determinação de chumbo em solução aquosa, numa faixa de 10^{-6} a 10^{-5} M. Vários interferentes foram "mascarados" com ácido ascórbico e cianeto.

Quanto à determinação de ânions em soluções, utilizando a piezoelectricidade, podem-se citar métodos para cianeto⁶⁸⁻⁷⁰, iodeto⁷¹⁻⁷³ e brometo⁷⁴.

Ainda em solução, podem-se encontrar relatos preliminares sobre uma tentativa de se medir o crescimento de fungos e bactérias⁷⁵. Tal estudo não foi bem sucedido devido à lentidão do processo e pela ruptura das membranas celulares com a alta frequência oscilante do cristal, onde se achava depositada a cultura em observação. Encontram-se ainda relatados, nesta linha de materiais biologicamente ativos, trabalhos sobre a atividade de anticorpos⁷⁶, antígenos⁷⁷, populações microbiais⁷⁸, hibridização de ácido nucléico⁷⁹, concentração de fibrinogênio⁸⁰ e outros⁸¹⁻⁸³.

DETECÇÃO DE GASES E POLUENTES

Desde que King^{20,21,26,84} propôs a utilização dos cristais piezoelétricos como detectores de "sorção", onde os eletrodos (ambos os lados do cristal) são recobertos com uma película de substrato ("coating") que tenha "afinidade" pelo material de interesse, um número enorme de métodos tem sido proposto para a detecção e determinação dos mais variados gases e poluentes atmosféricos.

Na presente parte deste trabalho, cabe apenas citar as principais aplicações vistas na literatura, deixando de lado os detalhes peculiares de cada substância de interesse e metodologia. Assim, acham-se descritos métodos para amônia⁸⁵⁻⁹⁰, ace-

toína^{91,92}, sulfeto de hidrogênio^{93,94}, dióxido de enxofre⁹⁵⁻¹⁰⁷, ácido clorídrico¹⁰⁸⁻¹¹⁰, dióxido de nitrogênio^{85,111}, mononitrotolueno (explosivo)¹¹², metilaminas¹¹³, mercúrio¹¹⁴⁻¹¹⁹, hidrogênio^{26,120-122}, ácido cianídrico¹²³, monóxido de carbono¹²⁴, dióxido de carbono¹²⁵⁻¹²⁷, formaldeído¹²⁸, fosgênio¹²⁹, ozônio¹³⁰, tolueno^{131,132}, xileno e outros hidrocarbonetos aromáticos¹³³⁻¹³⁵, diisocianato de tolueno¹³⁶⁻¹³⁹, dinitrato de propileno glicol¹⁴⁰, gases anestésicos (hidrocarbonetos halogenados)^{25,126,141-143}, compostos organofosforados e pesticidas¹⁴⁴⁻¹⁶¹.

CONCLUSÕES

Como visto, o detector de cristal piezoelétrico tem sido empregado em muitas áreas da química analítica. Muitos instrumentos comerciais acham-se hoje disponíveis, sendo o mais antigo aquele desenvolvido por King^{21,27}, em 1964, para detectar umidade. Outros detectores diversos foram propostos, como os de cromatografia gasosa^{22-24,33,162}, aerossóis⁵² e particulados^{47,163}, além dos dosímetros portáteis para ozônio¹³⁰, derivados de propileno glicol¹⁴⁰, vapores de mercúrio¹⁶⁴ e poluentes gasosos¹⁶⁵.

Atualmente, com o desenvolvimento da tecnologia¹⁶⁶, podem-se ver na literatura multissensores piezoelétricos¹⁶⁷⁻¹⁷⁰, de cristal-líquido¹⁷¹ e outros^{172,173}. A velha idéia de se juntar vários sensores piezoelétricos (cristais), com diferentes respostas, para permitir correções de interferências ou com capacidade de detecções múltiplas, já é uma realidade.

No campo dos poluentes atmosféricos, sensores individuais (de bolso) estão sendo desenvolvidos para monitorar os ambientes de trabalho. Outros poderiam ser colocados em posições estratégicas de uma cidade, ligados a uma estação central computadorizada, para avaliação constante da atmosfera.

Sem dúvida, o futuro dos detectores piezoelétricos em química analítica parece promissor. As aplicações são inúmeras, como já mencionado, e os instrumentos, juntamente com os novos sensores, são melhorados a cada dia. As pesquisas na área de substratos à base de proteínas abrirão os campos da enzimologia e imunológica, primeiramente limitados aos trabalhos em solução, para os ensaios diretos em fase gasosa. Com essas substâncias biologicamente ativas, será possível conciliar suas altas especificidades com a alta sensibilidade dos cristais

AGRADECIMENTOS

Os primeiros autores agradecem ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas concedidas e recentes apoios para continuidade. Agradecemos também à Srta. Edna Maria Fernandes pelo esmero no trabalho datilográfico.

REFERÊNCIAS

- Cady, W.G.; "Piezoelectricity", First Edition, McGraw-Hill, New York (1946).
- Becquerel, A.C.; *Bull. Soc. Philomath.* (1820), 7, 149.
- Maarsen, F.W.; Smit, M.C.; Matze, J.; *Recueil* (1957), 76, 713.
- Curie, J.; Curie, P.; *Bull. Soc. Min. Paris* (1880), 3, 90.
- Lippmann, G.; *An. Chim. Phys.*, ser. 5 (1881), 24, 145.
- Phillips, F.C.; "An Introduction to Crystallography". Third Edition, Longmans, London (1963), p. 155.
- Heising, R.A.; "Quartz Crystal for Electrical Circuits" Van Nostrand, New York (1946), p. 24.
- Ho, M.; "Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances". Lu, C. and Czanderna, A.W. (Eds.), Elsevier, Amsterdam (1984), p. 351.
- Sauerbrey, G.Z.; *Z. Physik* (1959), 155, 206.
- Sauerbrey, G.Z.; *Z. Physik* (1964), 178, 457.
- Warner, A.W.; Stockbridge, C.D.; "The Measurements of Mass using Quartz Crystal Resonators", Symposium on Vacuum Microbalance Techniques, Los Angeles, California (1962).
- Webber, L.M.; Hlavay, J.; Guilbault, G.G.; *Mikrochimica Acta* (1978), 351.
- Guilbault, G.G.; *Anal. Proc.* (London) (1982), 19, 68.
- Guilbault, G.G.; *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* (1981), 10, 89.
- Hlavay, J.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chem.* (1977), 49, 1890.
- Guilbault, G.G.; *Ion-Selective Electrode Rev.* (1980), 2, 3.
- Alder, J.F.; MacCallum, J.J.; *Analyst* (1983), 108, 1169.
- Guilbault, G.G.; Jordan, J.M.; *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* (1988), 19, 1.
- Slutsky, L.J.; Wade, W.H.; *J. Chem. Phys.* (1962), 36, 2688.
- King, W.H., Jr.; *Anal. Chem.* (1964), 36, 1735.
- King, W.H., Jr.; *U.S. Patent* 3.164.004 (1965), Jan. 5.
- Karasek, F.W.; Gibbins, K.R.; *J. Chromatogr. Sci.* (1971), 9, 535.
- Karasek, F.W.; Tiernay, J.M.; *J. Chromatogr.* (1974), 89, 31.
- Karasek, F.W.; Guy, P.; Hill, H.H.; Tiernay, J.M.; *J. Chromatogr.* (1976), 124, 179.
- Edmonds, T.E.; West, T.S.; *Anal. Chim. Acta* (1980), 117, 147.
- King, W.H., Jr.; *Res./Dev.* (1969), 20, 28.
- Moisture Analyzer Model 560, Dupont Instruments, Wilmington, Delaware.
- Crawford, H.M., "Analysis and Instrumentation", Plenum Press, New York (1964), pp. 105-8.
- Lee, C.W.; Fung, Y.S.; Fung, K.W.; *Anal. Chim. Acta* (1982), 135, 277.
- Tahara, S.; Kobayashi, J.; Cka, S.; *Anal. Chem. Symp. Ser. (Chem. Sens.)* (1983), 17, 405.
- Chemical Abstracts* (1985), 102, 222567 d.
- Chemical Abstracts* (1986), 104, 36014 n.
- Schulz, W.W.; King, W.H., Jr.; *J. Chromatogr. Sci.* (1973), 11, 343.
- Bastiaans, G.T.; Konash, P.L.; *Anal. Chem.* (1980), 52, 1929.
- Oda, S.; Sawada, T.; *Anal. Chem.* (1981), 53, 471.
- Werner, A.W.; *Bell Syst. Tech. J.* (1960), 39, 1193.
- Werner, A.W.; *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* (1965), su 12, 2.
- Pulker, H.K.; Decosterd, J.P.; "Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances". Lu, C. and Czanderna, A.W. (Eds.), Elsevier, Amsterdam (1984), p. 63.
- Haller, L.; White, P.; *J. Chem. Phys.* (1963), 67, 1784.
- Fisher, W.F.; King, W.H., Jr.; *Anal. Chem.* (1967), 39, 1265.
- King, W.H., Jr.; Corbett, L.W.; *Anal. Chem.* (1969), 41, 580.
- Bruckenstein, S.; Shay, M.; *Electrochimica Acta* (1985), 30, 1295.
- King, W.H., Jr.; Camili, C.T.; Findeis, A.F.; *Anal. Chem.* (1968), 40, 1330.
- Vand, C.; *Acta Crystallogr.* (1953), 6, 797.
- Henderson, D.E.; Taranto, M.B.; Tonkin, W.G.; *Anal. Chem.* (1982), 54, 2067.
- Chuan, R.L.; *J. Aerosol. Sci.* (1970), 1, 111.
- Chuan, R.L.; *ISA J.* (1975), 620.
- Olin, J.G.; Sern, G.J.; *Atmos. Environ.* (1971), 5, 653.
- Olin, J.G.; Sern, G.J.; Christenson, D.L.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1971), 32, 209.
- Chabre, A.; *Nucl. Sci. Abstr.* (1973), 37, 22601.
- Carpenter, T.E.; Brenchley, D.L.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1973), 33, 503.
- Daley, P.S.; Lundgren, D.A.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1975), 36, 518.
- Mieure, J.P.; Jones, J.L.; *Talanta* (1969), 16, 149.
- Jones, J.L.; Mieure, J.P.; *Anal. Chem.* (1969), 41, 484.
- Nomura, T.; Mimatsu, T.; *Anal. Chim. Acta* (1982), 143, 237.
- Nomura, T.; Iijima, M.; *Anal. Chim. Acta* (1981), 131, 97.
- Nomura, T.; Tsuge, K.; *Anal. Chim. Acta* (1985), 169, 257.
- Melroy, O.; Kanazawa, K.; Gordon, J.G.; Buttry, D.; *Langmuir* (1986), 2, 697.
- Webber, L.M.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chim. Acta* (1977), 93, 145.
- Nomura, T.; Okuhara, M.; Murata, K.; Hattori, O.; *Bunseki*

- Kagaku* (1981), **30**,417.
61. Nomura, T.; Okuhara, M.; *Anal. Chim. Acta* (1982), **142**,281.
 62. Yao, S.; Zhou, T.; *Anal. Chim. Acta* (1988), **212**,61.
 63. Yao, S.; Nie, L.; *Anal. Proc.*, London (1987), **24**,336.
 64. Yao, S.; Mo, Z.; *Anal. Chim. Acta* (1987), **193**,97.
 65. Nomura, T.; Maruyama, M.; *Anal. Chim. Acta* (1983), **147**,365.
 66. Yao, S.; Dan, S.; Nie, L.; *Anal. Chim. Acta* (1988), **209**,213.
 67. Nomura, T.; Yamashita, T.; West, T.S.; *Anal. Chim. Acta* (1982), **143**,243.
 68. Nomura, T.; Hattori, O.; *Anal. Chim. Acta* (1980), **115**,323.
 69. Nomura, T.; Minemura, A.; *Nippon Kagaku Kaishi* (1980), **1621**.
 70. Nomura, T.; *Anal. Chim. Acta* (1981), **124**,81.
 71. Nomura, T.; Hattori, O.; *Bunseki Kagaku* (1982), **31**,48.
 72. Yao, S.; Mo, Z.; Nie, L.; *Anal. Chim. Acta* (1988), **215**,79.
 73. Nomura, T.; Watanabe, M.; West, T.S.; *Anal. Chim. Acta* (1985), **175**,107.
 74. Yao, S.; Nie, L.; Mo, Z.; *Anal. Chim. Acta* (1989), **217**,327.
 75. Downes, J.; *Internal Report, Imperial College*, London (1979).
 76. Shons, A.; Dorman, F.; Najarian, J.; *J. Biomed. Mater. Res.* (1972), **6**,565.
 77. Pincus, M.R.; Rendell, M.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (1981), **78**,5924.
 78. Ishimori, Y.; Karube, I.; Suzuki, S.; *Appl. Environ. Microbiol.* (1981), **42**,632.
 79. Fawcett, N.C.; Evans, J.A.; Chien, L.; Flowers, N.; *Anal. Letters*, (1988), **21**,1099.
 80. Muramatsu, H.; Karube, I.; *Anal. Chim. Acta* (1989), **217**,321.
 81. Guilbault, G.G.; Mascini, M.; *Selective Electrode Rev.* (1988), **10**,33.
 82. Ebersole, R.C.; Ward, M.D.; *J. Am. Chem. Soc.* (1988), **110**,8623.
 83. Dario, P.; De Rossi, D.; *Fis. Tecnol.*, Bologna (1988), **11**,103.
 84. King, W.H., Jr.; *Res./Dev.* (1969), **20**(5),28.
 85. Karmarkar, K.H.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chim. Acta* (1975), **75**,111.
 86. Webber, L.M.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chem.* (1976), **48**,2244.
 87. Hlavay, J.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chem.* (1978), **50**,1044.
 88. Edmonds, T.E.; Fraser, S.M.; West, T.S.; *Conference on Detection and Measurement of Hazardous Substances in the Atmosphere*, City University, London (1982).
 89. Lai, C.S.I.; Moody, G.J.; Thomas, J.D.R.; *Anal. Proceedings* (1985), **22**,11.
 90. Lai, C.S.I.; Moody, G.J.; Thomas, J.D.R.; *Analyst*, London (1986), **111**,511.
 91. Suleiman, A.A.; Hahn, E.C.; Guilbault, G.G.; Cavanaugh, J.R.; *Anal. Lett.* (1984), **17**,2205.
 92. Hahn, E.C.; Suleiman, A.A.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chim. Acta* (1987), **197**,195.
 93. Webber, L.M.; Karmarkar, K.H.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chim. Acta* (1978), **97**,29.
 94. Andrade, J.F.; Suleiman, A.A.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chim. Acta* (1989), **217**,187.
 95. Karmarkar, K.H.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chim. Acta* (1974), **71**,419.
 96. Guilbault, G.G.; Lopez-Roman, A.; *Environ. Letters* (1971), **2**,35.
 97. Cheney, J.L.; Homolya, J.B.; *Anal. Letters* (1976), **8**,175.
 98. Cheney, J.L.; Homolya, J.B.; *Sci. of the Total Environ.* (1976), **5**,69.
 99. Karmarkar, K.H.; Webber, L.M.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chim. Acta* (1976), **81**,265.
 100. Lopez-Roman, A.; Guilbault, G.G.; *Anal. Letters* (1972), **15**,225.
 101. Frechette, M.W.; Fasching, J.L.; Rosie, D.M.; *Anal. Chem.* (1973), **45**,1765.
 102. Frechette, M.W.; Fasching, J.L.; *Environ. Sci. Technol.* (1973), **7**,1135.
 103. Cheney, J.L.; Norwood, T.; Homolya, J.B.; *Anal. Letters* (1976), **9**,361.
 104. Suleiman, A. A.; Guilbault, G. G.; *Anal. Letters* (1984), **17**,1927.
 105. Suleiman, A. A.; Guilbault, G. G.; *Anal. Chem.* (1984), **56**,2964.
 106. Cook, R. L.; Macduff, R. C.; Sammells, A.F.; *Anal. Chim. Acta* (1989), **217**,101.
 107. Snook, R.D.; Zaff, P.E.; *Analyst*, London (1989), **114**,149.
 108. Hlavay, J.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chem.* (1978), **50**,965.
 109. Hahn, E.C.; Suleiman, A.A.; Guilbault, G.G.; *Anal. Letters* (1989), **22**,213.
 110. NASA, Tech. Brief, MSF-23357, Beltsville, Md (1968).
 111. Edmonds, T.E.; Hefner, M.J.; West, T.S.; *Anal. Chim. Acta* (1988), **207**,67.
 112. Tomita, Y.; Ho, M.H.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chem.* (1979), **51**,1475.
 113. Guilbault, G.G.; Lopez-Roman, A.; Billedeau, S.M.; *Anal. Chim. Acta* (1972), **58**,421.
 114. Scheide, E. P.; Taylor, J.K.; *Environ. Sci. Technol.* (1974), **8**,1097.
 115. Scheide, E.P.; Taylor, J.K.; *Am. Chem. Soc. Div. Environ. Chem. Prepr.* (1974), **14**,329.
 116. Scheide, E.P.; Warnar, R.B.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1978), **39**,745.
 117. Scheide, E. P.; Taylor, J. K.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1975), **36**,897.
 118. Bristow, Q.; *J. Geochim. Explor.* (1972), **1**,55.
 119. Ho, M.H.; Guilbault, G.G.; Scheide, E.P.; *Anal. Chim. Acta* (1981), **130**,141.
 120. Bucur, R.V.; *Rev. Roum. Phys.* (1974), **19**,779.
 121. Hosoya, T.; Abe, S.; Yoshida, T.; *Chem. Letters* (1984), **3**,385.
 122. Mizutani, F.; Abe, S.; Yoshida, T.; *Nippon Kagaku Kaishi* (1987), **3**,472.
 123. Alder, J.F.; Bentley, A.E.; Drew, P.K.P.; *Anal. Chim. Acta* (1986), **182**,123.
 124. Ho, M.H.; Guilbault, G.G.; Scheide, E.P.; *Anal. Chem.* (1982), **54**,1998.
 125. Fogleman, W.W.; Shuman, M.S.; *Anal. Letters* (1976), **9**,751.
 126. Jordan, J.M.; *Dissertação de Mestrado, UNO, New Orleans* (1985).
 127. Fatibello-Filho, O.; Andrade, J.F.; Suleiman, A.A.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chem.* (1989), **61**,746.
 128. Guilbault, G.G.; *Anal. Chem.* (1983), **55**,1682.
 129. Suleiman, A.A.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chim. Acta* (1984), **162**,97.
 130. Fog, H.M.; Rietz, B.; *Anal. Chem.* (1985), **57**,2634.
 131. Ho, M.H.; Guilbault, G.G.; Rietz, B.; *Anal. Chem.* (1980), **52**,1489.
 132. Ho, M. H.; Guilbault, G. G.; Rietz, B.; *Anal. Chem.* (1983), **55**,1830.
 133. Karmarkar, K. H.; Guilbault, G. G.; *Environ. Letters* (1975), **10**,237.
 134. Sanches-Pedreno, J.A.O.; Drew, P.K.P.; Alder, J.F.; *Anal. Chim. Acta* (1986), **182**,285.
 135. Elmosalamy, M.A.F.; Moody, G.J.; Thomas, J.D.R.; *Anal. Proc., London* (1989), **26**,12.
 136. Alder, J.F.; Isaac, C.A.; *Anal. Chim. Acta* (1981), **129**,163 e 175.
 137. Morrison, R.C.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chem.* (1985), **57**,2342.
 138. MacCallum, J.J.; Fielden, P.R.; Volkan, M.; Alder, J.F.; *Anal. Chim. Acta* (1984), **162**,75 e 85.
 139. Andrade, J.F.; Fatibello-Filho, O.; Suleiman, A.A.; Guilbault, G.G.; *Anal. Letters* (1989), **22**,2601.
 140. Turnham, B.D.; Yee, L.K.; Luoma, G.A.; *Anal. Chem.* (1985), **57**,2120.
 141. Kindlund, A.; Lundstrom, I.; *IEEE Trans. Biomed. Eng.* (1980), **27**,544.
 142. Kindlund, A.; Lundstrom, I.; *Sensors Actuators* (1982/3), **3**,63.

143. Copper, J.B.; Edmondson, J.H.; *IEEE Trans. Biomed. Eng.* (1981), **28**, 459.
144. Guilbault, G.G.; *Anal. Chim. Acta* (1967), **39**, 260.
145. Scheide, E. P.; Guilbault, G. G.; *Anal. Chim. Acta* (1972), **44**, 1764.
146. Shackelford, W. M.; Guilbault, G. G.; *Anal. Chim. Acta* (1974), **73**, 383.
147. Guilbault, G.G.; Tomita, Y.; *Anal. Chem.* (1980), **52**, 1484.
148. Guilbault, G.G.; Tomita, Y.; Kolesar, E.S.; "A Coated Piezoelectric Crystal to Detect Chemical Warfare Agents in Aircraft", Us Air Force Report, SAM-TR-80-21, July (1980).
149. Guilbault, G.G.; Affolter, J.; Tomita, Y.; Kolesar, E.S.; *Anal. Chem.* (1981), **53**, 2057.
150. Guilbault, G. G.; Kristoff, J.; Owen, R.; *Anal. Chem.* (1985), **57**, 1754.
151. Guilbault, G.G.; Kristoff, J.; Kolesar, E.S.; *US Air Force Report*, SAM-TR-82-14, April (1982).
152. Kristoff, J.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chim. Acta* (1983), **149**, 337.
153. Van Sant, M.J.; *Ph.D. Thesis, UNO*, New Orleans (1985).
154. Guilbault, G.G.; Lubrano, G.J.; Ngeh, J.; Jordan, J.; Foley, P.; "A Protein Coated Piezoelectric Crystal Detector", SMCCR-RSB, July (1986).
155. Nabi Rahni, M.A.; Lubrano, G.J.; Guilbault, G.G.; "Stability Studies of Immobilized Cholinesterase and Parathion Antibodies", SMCCR-RSB, July (1987).
156. Guilbault, G. G.; Ngeh, J.; *Chemical Abstracts* (1988), **109**, 10936t.
157. Guilbault, G.G.; Tomita, Y.; Kolesar, E. S.; *Sensors Actuators* (1981/2), **2**, 43.
158. Barger, W.R.; Giuliana, J.F.; Jarvis, N.L. et al.; *J. Environ. Sci. Health* (1985), **B20**, 359.
159. Dobruskin, V.K.; Kurashvili, S.E.; *Chemical Abstracts* (1982), **97**, 192329m.
160. Qian, J.; Zhu, D.; *Analytical Abstracts* (1989), **51**, 6H2.
161. Lu, X.; *Chemical Abstracts* (1989), **111**, 179854s.
162. Janaghorbani, M.; Freund, H.; *Anal. Chem.* (1973), **45**, 325.
163. Sern, G. J.; Tsurubayashi, K.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1975), **36**, 791.
164. Scheide, E.P.; *Presentation at the ACS Conference, New Orleans, LA* (1977), March 20-25.
165. Universal Sensors, Inc.; PZ Model 101, P.O.Box 736, New Orleans, LA 70148.
166. Alder, J.F.; *Anal. Proc.*, London (1987), **24**, 110.
167. Carey, W.P.; Kowalski, B.R.; *Anal. Chem.* (1986), **58**, 3077.
168. Fraser, S.M.; Edmonds, T.E.; West, T.S.; *Analyst*, London (1986), **111**, 1183.
169. Olness, D.U.; *Chemical Abstracts* (1988), **108**, 117960c.
170. Carey, W.P.; Beebe, K.R.; Kowalski, B.R.; *Anal. Chem.* (1987), **59**, 1529.
171. Mierzwinski, A.; Witkiewicz, Z.; *Talanta* (1987), **34**, 865.
172. Edmonds, T. E.; Hephher, M. J.; West, T. S.; *Anal. Chim. Acta* (1986), **187**, 293.
173. Henderson, D.E.; *Anal. Chem.* (1982), **54**, 2067.

Publicação Financiada pela FAPESP