

DESENVOLVIMENTO DE UM DETECTOR PIEZELÉTRICO PARA CROMATÓGRAFO A GÁS INTERFAÇEADO A MICROCOMPUTADOR

Dosil P. de Jesus, Gilberto A. de Medeiros e Claudimir L. do Lago*

Departamento de Química Fundamental - Instituto de Química - Universidade de São Paulo - Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - 05508-900 - São Paulo - SP

Recebido em 5/8/97; aceito em 26/2/98

A PIEZOELECTRIC DETECTOR FOR GAS CHROMATOGRAPH INTERFACED TO A MICRO-COMPUTER. A piezoelectric detector based on a commercial quartz crystal of 3.57 MHz is shown. A PTFE cell attached to the GC-column outlet holds the polymer-coated crystal, whose terminals were removed. Two TTL oscillators (reference and sensor) are used and the beating of their frequencies is monitored through a home-made counter card inserted in a microcomputer. The original thermal conductivity detector was also interfaced, but through a 12-bit analog-to-digital converter. In spite of the well-known fact that QCM has low sensitivity at high temperatures, results show significant peak deformation for low temperatures. In addition, the phenomenon is also dependent on the chemical composition of the absorbent film besides instantaneous partial pressure and chemical composition of the analyte.

Keywords: piezoelectric quartz crystal; gas chromatograph; QCM.

INTRODUÇÃO

No final da década de 50, Sauerbrey¹ propôs o uso de cristais piezelétricos de quartzo, então utilizados em circuitos eletrônicos osciladores, como microbalanças. Ele notou que a queda de frequência era, até certo ponto, linear com a massa depositada sobre as superfícies do cristal e estabeleceu uma equação que permitia inferir a massa do depósito:

$$\Delta f = -2,3.10^6 \cdot f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

onde Δf é a variação de frequência, f_0 é a frequência de oscilação sem deposição de massa, Δm é a variação de massa sobre as superfícies dos eletrodos e A é a área do eletrodo.

A grande sensibilidade à massa depositada levou Slutsky e Wade a utilizá-lo como sensor para adsorção de gases sobre quartzo². Estes trabalhos originaram toda uma linha de estudos utilizando os cristais piezelétricos de quartzo como sensores para espécies na fase gasosa.

King³ foi o primeiro a utilizar um cristal piezelétrico como detector para cromatografia gasosa. Levando em conta o custo, a sensibilidade e a robustez, a escolha recaiu sobre um cristal comercial de 9 MHz, o qual acabou se tornando o padrão para estudos envolvendo este tipo de sensor. Retirado de seu invólucro, o cristal foi recoberto com esqualano – outras substâncias utilizadas como fase estacionária para cromatografia gasosa foram também testadas – e posicionado em uma célula com volume da câmara de gás da ordem de 20 μ L.

Comparado com o detector de condutividade térmica (DCT), foi observado que o detector a cristal piezelétrico (DCP) possuía maior sensibilidade à medida que o peso molecular aumentava. Como, em geral, o ponto de ebulição aumenta com o peso molecular, compostos menos voláteis possuem maior fator de resposta no DCP.

Embora no início fosse comum a utilização de conversores frequência/tensão e registradores eletromecânicos, King já previa a maior adequação dos sistemas digitais de aquisição; em especial, devido a facilidade de integração de um pico cromatográfico resultante de um detector com resposta em frequência. Isto é conseguido simplesmente através da contagem do número de pulsos gerados durante a passagem de uma substância

pelo detector. Esta possibilidade foi posteriormente explorada por Janghorbani e Freund⁴.

Apoiados por King, Karasek e outros⁵⁻⁷ desenvolveram não somente um detector, mas um cromatógrafo a gás com detector DCP. Como a sensibilidade do DCP cai a medida que a temperatura aumenta, a proposta para o cromatógrafo era a utilização a baixas temperaturas; situação particularmente apropriada para compostos termicamente instáveis. Por ocasião da publicação do terceiro artigo⁷, já estava disponível comercialmente um cromatógrafo com DCP que, ao contrário do protótipo apresentado, operava somente à temperatura ambiente. No entanto, este tipo de detector não se firmou como uma opção para detecção; provavelmente, devido ao uso corriqueiro de temperaturas relativamente altas em cromatografia gasosa, o que, como já foi salientado, diminui a sensibilidade do DCP.

O presente artigo apresenta um DCP de fácil construção, que foi acoplado à saída de um cromatógrafo a gás e interfacado a um microcomputador através de um circuito contador de pulsos, dispensando o uso de um conversor analógico/digital. Também é apresentado o comportamento deste detector em condições de baixa temperatura e alto volume de amostra, onde se evidencia uma acentuada perda de linearidade de resposta em alguns casos. Para fins de avaliação do DCP, o DCT original do aparelho foi também interfacado, resultando em um instrumento com dupla detecção.

PARTE EXPERIMENTAL

Foi utilizado um cromatógrafo modelo CG20 (CG Instrumentos Científicos) com coluna empacotada de 3 metros de comprimento e diâmetro interno de 3,0 mm, fase estacionária SF-96 20% sobre Chromosorb P e hidrogênio a 30 mL/min como gás de arraste. A cela do DCP foi posicionada imediatamente após o DCT original do instrumento. A coluna cromatográfica e o DCT operaram às temperaturas de 50 e 70°C, respectivamente, enquanto o DCP foi avaliado em diversas condições. Como o DCT é um detector já bem estudado e sabidamente tem apresentado bom comportamento nas condições empregadas, este foi assumido como referência para o DCP.

Todos os reagentes e solventes de grau analítico foram utilizados sem purificação prévia.

CELA DO DCP

A Figura 1 mostra a cela confeccionada em poli(tetrafluoretileno) (PTFE) para acomodação do cristal piezelétrico. Ela é formada por um conjunto de três peças que, fixadas com parafusos, prendem o cristal através de anéis de viton, resultando em um compartimento com volume aproximado de 120 μL . É importante notar que somente uma face do cristal entra em contato com os gases que saem do cromatógrafo.

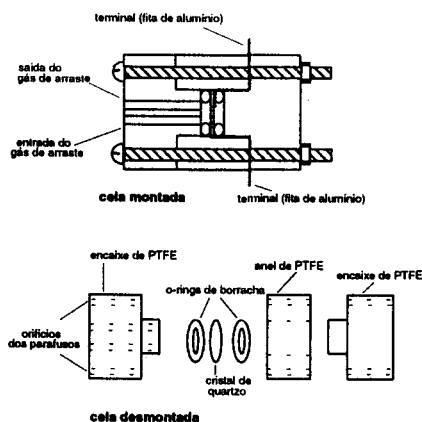


Figura 1. Cela do DCP.

Foi escolhido o cristal com corte AT de 3,575611 MHz (diâmetro de 12,5 mm e espessura de 0,5 mm) devido à sua robustez e ao baixo custo, pois este tem ampla utilização em circuitos eletrônicos. A remoção do invólucro comercial é relativamente simples e o método empregado depende da forma como este é feito. Se o invólucro for do tipo prensado, a remoção pode ser conseguida serrando a carcaça próximo à base. Se for do tipo soldado, a remoção é simplesmente conseguida com o auxílio de um ferro de solda ou uma pistola de ar quente. Os terminais são removidos mecanicamente e substituídos por fitas de alumínio, utilizado em embalagens, posicionadas junto à cela no momento da montagem.

TERMOSTATO

A Figura 2 mostra o esquema do circuito termostatizador da cela do detector. O diodo D1, colocado junto ao bloco de PTFE, é polarizado diretamente e, devido a deriva térmica de aproximadamente $-2 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$, serve como sensor de temperatura. A temperatura a ser mantida é ajustada através do potenciômetro P1. O optoacoplador OP1 isola o circuito do termômetro da etapa de potência. A carga RL, responsável pelo aquecimento, é do tipo braçadeira resistiva (200W, 220V) e é colocada ao redor do bloco de PTFE, o qual é envolvido por lâ de rocha.

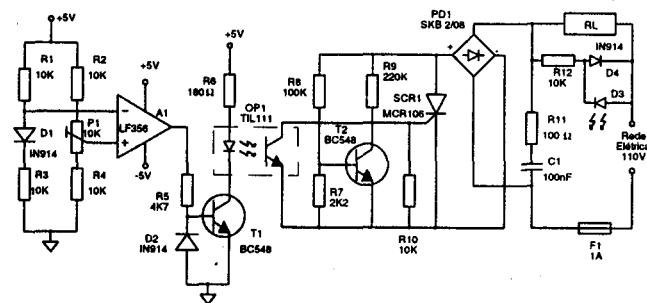


Figura 2. Esquema do circuito do termostatizador da cela do DCP.

RECOBRIMENTO DO CRISTAL

O recobrimento do cristal foi feito por imersão do mesmo em solução da substância recobridora em clorofórmio e posterior secagem ao ar. A película foi removida da face que não entra em contato com os gases com um algodão embebido em clorofórmio.

Várias substâncias foram utilizadas como película, sendo que os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos com OVI – que é um poli(dimetilsiloxano) – e Carbowax 20M – que é um poli(etilenoglicol) de peso molecular médio 20000 – ambos utilizados como fase estacionária em cromatografia gasosa. Foram preparadas soluções a 10 mg/mL dos polímeros (Carlo Erba) em clorofórmio (Merck).

CIRCUITO OSCILADOR

A Figura 3 mostra o esquema do circuito utilizado. Ele é composto basicamente por dois osciladores – um com o cristal sensor e outro de referência – utilizando portas inversoras TTL e um circuito integrado (CI) 7474 responsável pelo batimento dos dois sinais. Este último permite monitorar a diferença de frequência entre os dois osciladores⁸, o que torna mais simples a transmissão do sinal e implementação do contador de pulsos.

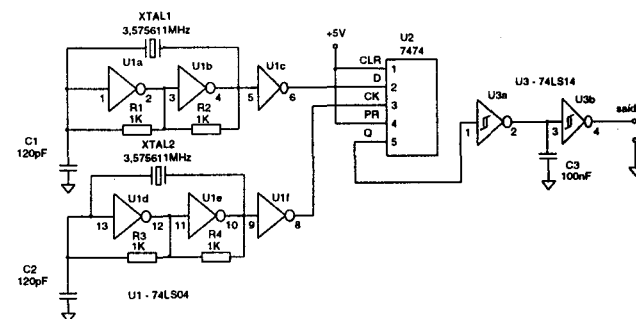


Figura 3. Esquema do circuito oscilador.

INTERFACEAMENTO

A Figura 4 mostra o esquema do cartão de interfaceamento que é inserido em um slot ISA do microcomputador. Os CIs U1, U2 e U3 são os responsáveis pela decodificação de endereço base que, da forma como está configurado neste esquema, é a porta de E/S 304 em hexadecimal. O CI U4 é composto por três contadores de 16 bits, sendo um para monitorar o detector e um segundo para o gerador de base de tempo formado por U5 e U6. Este último permite cronometragem com maior resolução que o gerador interno do microcomputador.

Como neste trabalho foi também monitorado o sinal do DCT, um cartão STD-5012 (Sistemas Técnicos Digitais) com conversor analógico/digital (A/D) de 12 bits foi necessário. Como o tempo de conversão é de apenas 25 μs , cada ponto armazenado corresponde ao valor médio de 10 leituras da subrotina de aquisição que, por sua vez, é a mediana de 21 leituras do conversor A/D.

Praticamente, qualquer microcomputador compatível com a linha IBM PC pode ser utilizado, sendo empregado nos testes o modelo NYDA 200B (IBM XT de 8 MHz) da Monydata.

Os programas de aquisição e tratamento de dados foram implementados em Turbo Pascal 6.0 (Borland). Os cromatogramas podem ser visualizados em tempo real e armazenados em disco para posterior tratamento por um programa que permite filtragem de sinal com mediana móvel⁹ e Savitzky-Golay¹⁰, além da determinação de tempo de retenção e área dos picos.

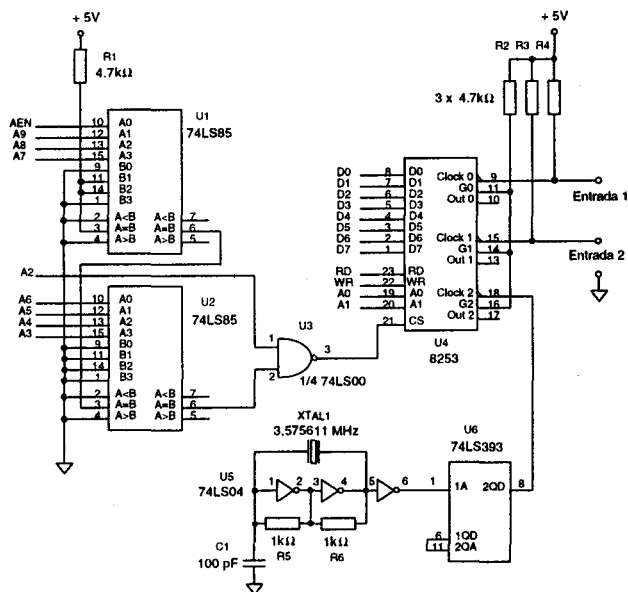


Figura 4. Esquema do cartão de interfaceamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Salvo menção em contrário, os cromatogramas foram obtidos com o cristal recoberto com OV1. Na Figura 5 são apresentados os cromatogramas de uma mistura com volumes iguais de acetona, clorofórmio, benzeno e ciclo-hexeno obtidos com o DCP e o DCT. Pode-se notar que a relação sinal/ruído é melhor no caso do DCT. Isto se deve basicamente ao fato de se trabalhar com um cristal oscilando a uma frequência relativamente baixa (3,57 MHz). De qualquer forma, é evidente a diferença no fator de resposta de cada substância utilizada, o que aumenta a seletividade do sistema de detecção. Todos os cromatogramas apresentados neste trabalho não sofreram filtragem digital a fim de que se possa avaliar a qualidade do sinal resultante de cada detector.

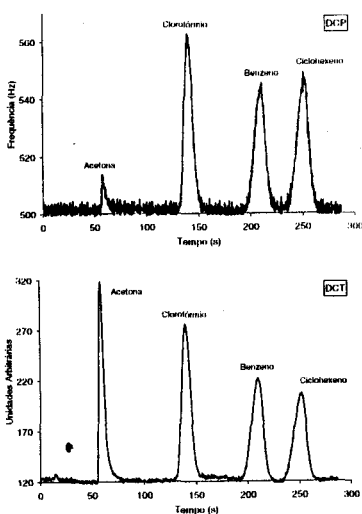


Figura 5. Cromatogramas de 2 μ L de uma mistura com volumes iguais de acetona, clorofórmio, benzeno e ciclo-hexeno (DCP a 21°C e DCT a 70°C).

Para fins de avaliação inicial do desempenho do DCP, foram injetadas misturas de clorofórmio e isopropanol e o detector mantido à temperatura externa de 21°C. Uma primeira série de medidas foi feita injetando-se 1, 2, 3, 4 e 5 μ L de uma

solução 1:9 de isopropanol e clorofórmio. Uma solução 1:1 de isopropanol e clorofórmio foi utilizada em uma segunda série, injetando-se os mesmos volumes.

A Figura 6 mostra as curvas analíticas das áreas dos picos obtidos em ambos os detectores em função dos volumes injetados de clorofórmio. Mesmo considerando que as últimas injeções de cada série representem volumes razoavelmente altos para a capacidade da coluna, pode-se notar o comportamento linear dos dois detectores. Os perfis dos picos da primeira série podem ser observados na Figura 7. A linearidade é boa para a faixa avaliada, sendo comparável à do DCT. Devido à baixa frequência de oscilação do cristal, a resolução e portanto a precisão não são comparáveis à do DCT. Com um tempo de amostragem de aproximadamente 300 ms, a resolução na medida de frequência é da ordem de 3 Hz.

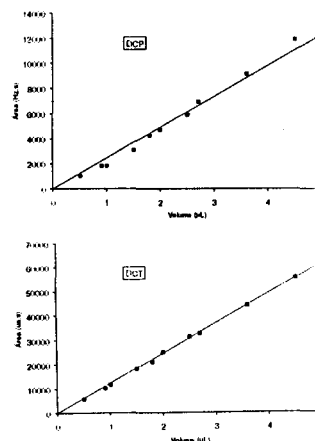


Figura 6. Curvas analíticas para clorofórmio no DCP a 21°C e DCT a 70°C.

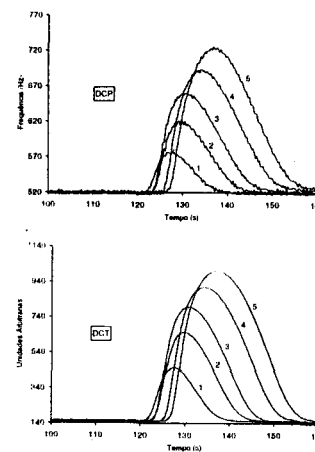


Figura 7. Perfis dos picos correspondentes ao clorofórmio para injeções de 1 μ L (1), 2 μ L (2), 3 μ L (3), 4 μ L (4) e 5 μ L (5) de uma solução 1:9 (primeira série) de isopropanol em clorofórmio (DCP a 21°C e DCT a 70°C).

Na região do cromatograma que corresponde à eluição do isopropanol, observa-se um comportamento bastante curioso. As curvas para área em função do volume injetado podem ser vistas na Figura 8. Nota-se a boa linearidade da resposta do DCT, enquanto que o DCP comporta-se nitidamente de modo distinto acima e abaixo de aproximadamente 0,75 μ L. Isto fica mais claro através da Figura 9 com os cromatogramas para a segunda série, para a qual o DCT mostra uma provável saturação da coluna

devido aos altos volumes injetados. Porém, a tendência de crescimento de área do pico está correta. Já a resposta do DCP é demasiadamente pequena para um volume de isopropanol correspondente a aproximadamente 0,5 μL . Além disso, o formato dos picos é bastante diferente daqueles obtidos com o DCT.

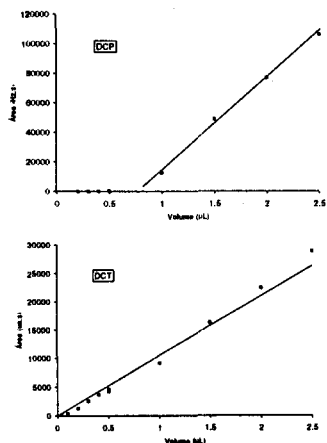


Figura 8. Curvas analíticas para isopropanol no DCP a 21°C e DCT a 70°C.

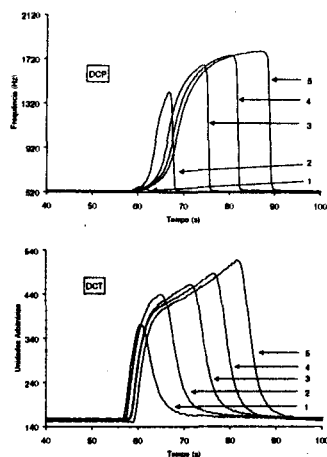


Figura 9. Perfis dos picos correspondentes ao isopropanol para injeções de 1 μL (1), 2 μL (2), 3 μL (3), 4 μL (4) e 5 μL (5) de uma solução 1:1 (segunda série) de isopropanol em clorofórmio (DCP a 21°C e DCT a 70°C).

Outro comportamento curioso é o resultante das injeções de 0,5 μL de isopropanol em ambas as séries. Os cromatogramas do DCT (Fig. 10) revelam que, devido provavelmente aos diferentes volumes de solução injetados, os tempos de retenção e as resoluções dos picos são diferentes. No entanto, a área diminui em apenas 7% da primeira para a segunda série, o que pode ser atribuído a imprecisões tanto na preparação quanto na injeção das soluções e mesmo no cálculo de área. Já para o DCP, a área aumenta em 39% da primeira para a segunda série. Além disso, pode-se observar a mudança do formato de pico em relação ao DCT.

O fenômeno está ligado também à temperatura. A Figura 11 mostra os cromatogramas para a injeção de 5 μL da mistura 1:1 de isopropanol e clorofórmio às temperaturas de 23, 24, 25 e 27°C, medidas externamente à cela do DCP, enquanto o DCT foi mantido à 70°C. Observa-se claramente que, enquanto as respostas de ambos os detectores para o clorofórmio são praticamente as mesmas, há uma diminuição drástica da intensidade do pico para o isopropanol no DCP, acompanhada de mudança da forma do pico.

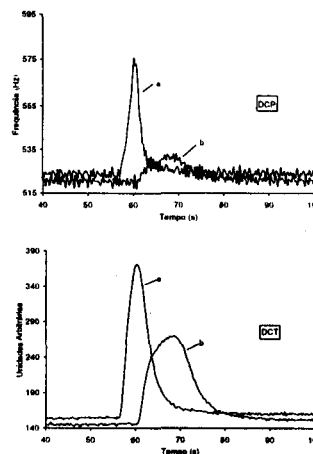


Figura 10. Cromatogramas para injeção de 1 μL (a) de solução 1:1 (segunda série) e 5 μL (b) de solução 1:9 (primeira série) de isopropanol em clorofórmio (DCP a 21°C e DCT a 70°C).

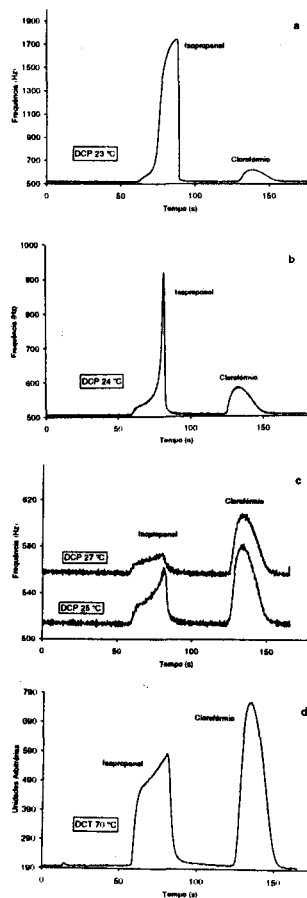


Figura 11. Cromatogramas para as injeções de 5 μL de solução 1:1 de isopropanol em clorofórmio com o DCP às temperaturas de 23 (a), 24 (b), 25 e 27 °C (c) e o DCT à temperatura de 70 °C (d).

Estas anomalias, que foram também observadas para outras substâncias, não haviam sido registradas nos trabalhos anteriormente publicados³⁻⁶. A Figura 12 apresenta de forma diferente o comportamento dos detectores para diferentes substâncias. Ao plotar a resposta do DCP em função do DCT, seria esperado uma linha diagonal – caso os detectores estivessem em paralelo – ou uma curva de histerese – devido ao atraso na montagem em série. A curva para o clorofórmio (Fig. 12a)

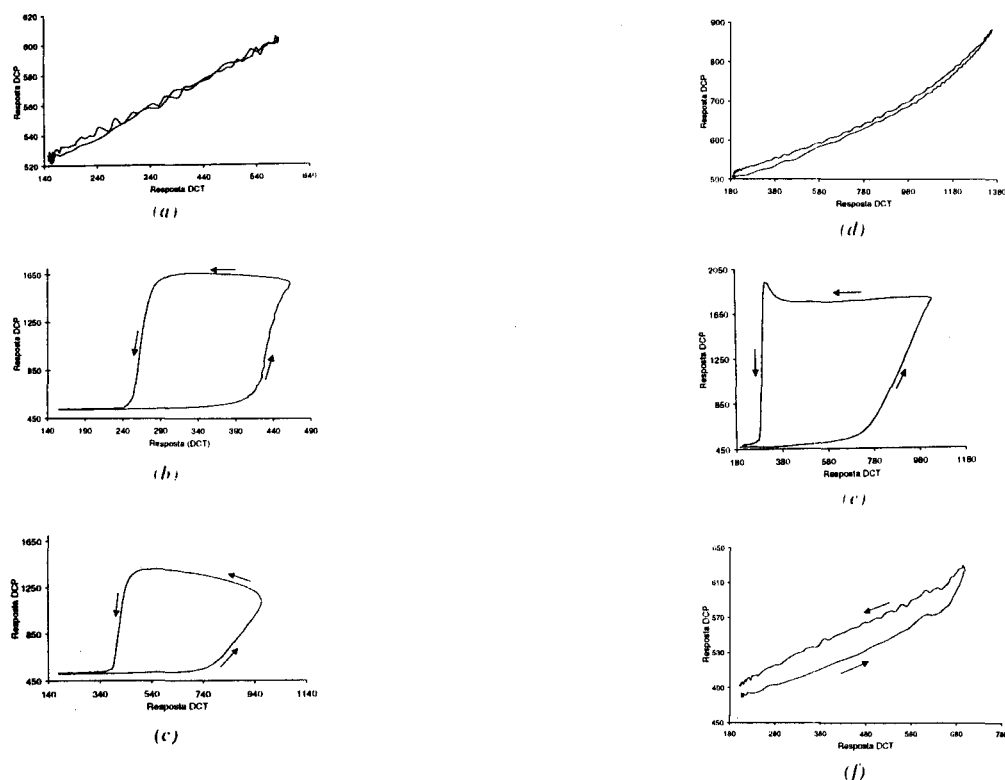


Figura 12. Curvas de resposta do DCP (21°C) contra a do DCT (70°C): clorofórmio (a) e isopropanol (b) para uma injeção de 3 µL de solução 1:1; metanol (c) para uma injeção de 3 µL de solução 1:1 de metanol em clorofórmio; para 10 µL injetados de clorofórmio puro (d); metanol (e) e clorofórmio (f) para uma injeção de 4 µL de uma solução 1:1 de metanol em clorofórmio. O cristal de quartzo foi recoberto com OV1 de (a) a (d) e Carbowax 20M para (e) e (f).

mostra que este atraso é pequeno, pois o formato é praticamente uma linha diagonal. Os gráficos para o isopropanol (Fig. 12b) e para o metanol (Fig. 12c) mostram a ocorrência da anomalia citada. A Figura 12d mostra que somente para injeção de 10 µL de clorofórmio observa-se anomalias.

As Figuras 12d e 12e mostram também a resposta quando é utilizada uma película de Carbowax 20M. Neste caso, o comportamento anômalo para o clorofórmio ocorre prematuramente (2 µL).

De posse deste conjunto de informações, podemos fazer as seguintes considerações sobre o fenômeno. Basicamente ele está relacionado com a pressão parcial do analito na cela e com a temperatura do sensor e possivelmente estaria associado à condensação do analito sobre o cristal. Isto explica alguns aspectos dos cromatogramas apresentados. No entanto, avaliando o ponto de ebulição, volume injetado e tempo de retenção das diversas substâncias, pode-se perceber que existe ainda algo por explicar: por que, mesmo o clorofórmio tendo ponto de ebulição semelhante ao do metanol e sendo injetado em muito maior quantidade, a anomalia não ocorre? Este fato, associado ao resultado obtido para o clorofórmio com a substituição do recobrimento do cristal de OVI para Carbowax 20M, mostra que o fenômeno é dependente também da composição química da película absorvente.

Seja qual for o motivo que leve à anomalia observada, é importante notar que a resposta de um detector do tipo DCP apresenta um comportamento que pode ser resumido da seguinte forma: quanto maior a temperatura, menor a sensibilidade; porém, trabalhar a baixas temperaturas pode acarretar perda de linearidade para alguns analitos.

CONCLUSÕES

Embora não tenha se tornado um tipo de detector de uso

comercial difundido, ele pode ser útil para detecção de compostos voláteis. Além disso, é possível construir um detector DCP com sistema de aquisição de dados com relativa facilidade. Em conjunto com um DCT, obtém-se um aumento de seletividade que pode ser utilizado tanto para fins de pesquisa como para demonstrações didáticas.

O DCP se presta a análises de substâncias voláteis, uma vez que o aumento de temperatura da cela reduz drasticamente a sensibilidade. No entanto, foi observado que a redução de temperatura pode acarretar, em alguns casos, anomalias no sinal detectado que comprometem sobremaneira a linearidade de resposta do detector. O fenômeno está relacionado com a temperatura, com a composição da película absorvente e com a pressão parcial instantânea e composição química do analito.

REFERÊNCIAS

1. Sauerbrey, G.; *Z. Physik.* **1959**, *155*, 206.
2. Slutsky, L. J.; Wade, W. H.; *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2688.
3. King, W. H., Jr.; *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1735.
4. Janghorbani, M.; Freund, H.; *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 325.
5. Karasek, F. W.; Gibbins, K. R.; *J. Chromatogr. Sci.* **1971**, *9*, 535.
6. Karasek, F. W.; Tiernay, J. M.; *J. Chromatogr.* **1974**, *89*, 31.
7. Karasek, F. W.; Guy, P.; Hill H. H. H., Jr.; Tiernay, J. M.; *J. Chromatogr.* **1976**, *124*, 179.
8. Dunham, G. C.; Benson, N. H.; Petelenz, D.; Janata, J.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 267.
9. Lago, C. L.; Juliano, V. F.; Kascheres, C.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *310*, 281.
10. Savitzky, A.; Golay, M. J. E.; *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1627.