

Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP
Departamento de Engenharia de Sistemas
Eletrônicos

ISSN 1517-3542

BT/PSI/0002

Desenvolvimento de uma
Microbalança de Quartzo para
Detectar Gases

Roberto Chura Chambi
Francisco J. Ramirez Fernandez

São Paulo – 2000

FICHA CATALOGRÁFICA

Chura Chambi, Roberto

Desenvolvimento de uma microbalança de quartzo para detectar gases / R. Chura Chambi, F.J. Ramirez Fernandez. -- São Paulo : EPUSP, 2000.

p. -- (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, BT/PSI/0002)

1. Microbalança de quartzo 2. Detetor de gases 3. Efeito piezelétrico I. Ramirez Fernandez, Francisco Javier II. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos III. Título IV. Série

ISSN 1517-3542

CDD 629.8315
530.44
548.85

DESENVOLVIMENTO DE UMA MICROBALANÇA DE QUARTZO PARA DETECTAR GASES

Roberto Chura Chambi - F. Javier Ramírez Fernandez

Laboratório de Microeletrônica

Departamento de Eletrônica - Escola Politécnica da USP

CP 61548, CEP 05424-970, São Paulo - Brasil, Fax : (011) 818 - 5585

e-mail : rcchambi@lme.usp.br jramirez@lme.usp.br

RESUMO

Foi desenvolvida uma microbalança de quartzo a partir de cristais de quartzo convencionalmente usados como elementos de controle de frequência de osciladores eletrônicos. O efeito piezelétrico presente nos cristais de quartzo é apresentado relevando a influência das orientações cristalográficas próprias dos cristais e os modos de vibração como os principais fatores que incidem no desempenho da microbalança. É discutido o princípio de transdução mostrando o modelo equivalente elétrico e a influência da temperatura sobre os osciladores de quartzo enfatizando as considerações de projeto de um oscilador de quartzo. São apresentados os resultados obtidos com a caracterização elétrica da microbalança incluindo uma membrana de acetato de celulose como elemento seletivo no estudo da resposta à umidade relativa do ar e a compostos na forma de vapores de solventes orgânicos tais como álcool etílico, álcool isopropílico e acetona. O aparato experimental com as montagens para ensaios e a instrumentação utilizada são descritos incluindo uma discussão dos resultados as conclusões e perspectivas futuras.

1 INTRODUÇÃO

Cristais osciladores de quartzo são encontrados em transmissores e receptores de telecomunicações, equipamentos de telefonia, computadores e seus periféricos, relógios, aparelhos de medição e em inúmeras aplicações. Sua principal função é controlar a frequência dos osciladores que geram os sinais eletrônicos de referência ou sincronismo mantendo-as estáveis nas condições ambientais adversas.

A utilização de cristais osciladores de quartzo como sensores vieram em consequência da relação derivada por Sauerbrey [1]. Ele identificou uma relação entre a deposição de massa sobre a superfície de um cristal de quartzo e o deslocamento resultante da frequência de ressonância do cristal (denominado "princípio de microbalança"). Este princípio tem sido usado para diversas classes de aplicações, em sistemas de vácuo para a medida de espessuras de filmes finos e, nas últimas décadas, para aplicações como sensor de substâncias químicas [2].

O uso da ressonância mecânica para a detecção de propriedades mecânicas tem uma longa tradição. Uma das primeiras aplicações foi monitorar a espessura de camadas de metal evaporado em uma superfície, por uma aplicação simultânea dessas camadas sobre o alvo a ser coberto e sobre a superfície de um cristal de quartzo, e medir sua correspondente mudança na frequência de ressonância [3][4].

As primeiras aplicações de lâminas de quartzo como sensor de gás usando uma lâmina fina de quartzo foram realizados por King [5]. Aplicações atuais têm utilizado recobrimentos de substâncias quimicamente sensíveis, tais como moléculas mono/multicamadas e bioorgânicas [6].

Uma microbalança de quartzo (MBQ) é um dispositivo relativamente simples, baseado nas características piezelétricas de um disco fino de quartzo com eletrodos metálicos (prata, ouro, outro metal ou alheação). A aplicação de um campo elétrico oscilatório no dispositivo induz uma onda acústica, que se propaga através do cristal, encontrando uma mínima impedância quando a espessura do dispositivo é um múltiplo da metade do comprimento de onda (λ) da onda acústica.

A utilização de microbalanças de quartzo como sensor de substâncias químicas gasosas está dando lugar a aplicações industriais, como o controle de qualidade de substâncias tais como (alimentos, bebidas, cosméticos, etc.), é o qual executado por especialistas em inspecionar a qualidade por intermédio de um aroma ou odor do produto testado. O resultado desses testes com frequência depende do estado de saúde ou do estado psicológico do inspetor. Assim um método objetivo para a avaliação do aroma ou odor é desejável nesses campos de controle de qualidade [7][8][9].

Com o avanço de técnicas de reconhecimento de padrões e com a evolução de sistemas inteligentes, os sensores estão tomando parte na implementação de sistemas inteligentes que emulam funções biológicas. É assim que, do ponto de vista biológico, se tem um grande interesse para imitar o sistema olfativo dos mamíferos, particularmente o sistema olfativo humano, pelas deficiências que ele apresenta. No caso do sistema olfativo

humano, um odor é identificado por um padrão de saída dos muitos receptores sensitivos, com características ligeiramente diferentes [10]. Sistemas de sensores que utilizam essas características têm sido desenvolvidos nos últimos anos com aplicações no âmbito dos sensores de gás piezelétricos [11][12][13][14][15]. Este trabalho tem a finalidade de apresentar o cristal de quartzo na forma de um dispositivo sensor capaz de detectar substâncias gasosas, a implementação de um circuito eletrônico adaptado para a medição da frequência do cristal oscilador-sensor (QCM) e a caracterização da QCM com a umidade e vapor de solventes orgânicos.

2 PRINCÍPIO DE TRANSDUÇÃO

Desde a utilização de ressonadores de cristal de quartzo para aplicações de controle de frequência em sistemas de RF, o efeito de massa adicionada na frequência de ressonância já era conhecido. Operadores de radio sabiam que a frequência de um oscilador de cristal de quartzo deveria ser ajustado ligeiramente embaixo ou para cima por passar com um marcador de tinta sobre a superfície do ressonador ou por friccionar parte do material do eletrodo respectivamente. Os fabricantes de ressonadores de quartzo preparavam as lâminas de cristal de quartzo com as frequências de ressonância mais altas do que o valor desejado, e então reduziam a frequência até o valor final controlando a quantidade de material depositado nos eletrodos. Portanto, o entendimento do efeito da massa adicionada na frequência foi limitado a uma natureza qualitativa e o fenômeno no foi cuidadosamente estudado até os anos 1950s.

A viabilidade para usar ressonadores piezelétricos de quartzo como dispositivos medidores de massa foi primeiramente explorado por Sauerbrey [1]. A relação encontrada por ele é:

$$\Delta f = -C_f m_f \quad \text{Eq. 2.1}$$

$$C_f = \frac{2f_q^2}{\rho_q v_q} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Onde

$\Delta f = f_c - f_q$ deslocamento de frequência.

C_f constante de calibração.

m_f massa depositada no filme.

ρ_q densidade do quartzo.

f_q, f_c frequência do cristal, sem e com massa depositada, respectivamente.

3 CARACTERIZAÇÕES COM A TEMPERATURA DOS CRISTAIS DE QUARTZO

Para a caracterização em temperatura foram utilizados os seguintes elementos: Câmara climática Versa Tenn, dois freqüencímetros HP5384A, um termopar tipo E da Omega com o respectivo compensador, o multímetro HP34401A, e o circuito eletrônico projetado para esse propósito.

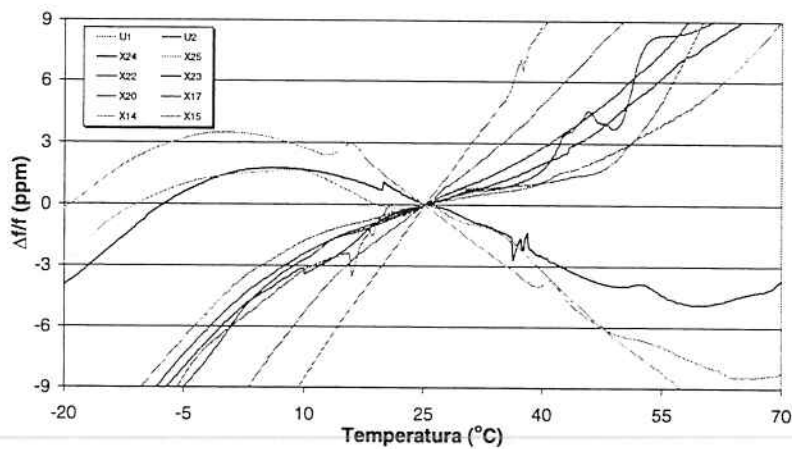


Figura 3.1 Característica da estabilidade térmica dos cristais expressada em ppm.

O gráfico da Figura 3.1 mostra a variação de frequência (expressada em partes-por-milhão ppm) dos cristais com a temperatura, nesse gráfico também é possível identificar o tipo de corte (AT no caso) e a diferença de ângulos de corte entre os cristais. Também se mostra a característica de estabilidade térmica expressada em ppm. Segundo os fabricantes os valores padronizados mais freqüentes são: ± 5 , ± 10 , ± 20 , ± 50 e ± 100 ppm. No caso temos uma variação de aproximadamente ± 10 ppm para a faixa compreendida entre 10 e 40 °C para o pior dos casos (cristal X25). Uma maior estabilidade possuem os cristais U1, X22 e X23, já que nessa mesma faixa tem uma variação de ± 2 ppm, sendo U1 o mais estável dos três.

Portanto a Figura 3.1 dá uma idéia da qualidade dos cristais de quartzo e ajuda na seleção de um cristal de quartzo adequado para as experiências.

4 PROJETO DO OSCILADOR SENSOR

O oscilador sensor está baseado em um oscilador de cristal de quartzo, o qual pelas propriedades que ele apresenta com relação a sua sensibilidade a massa, podemos dota-lo de um grau de seletividade para substâncias de uma mesma classe. Com esse fim foi utilizado um derivado de celulose. A interação dos derivados de celulose com solventes orgânicos tem sido amplamente estudados pela osmometria, viscosimetria e pela cromatografia inversa de gás [16][17]. Nesse contexto, características particulares desse material são suas estruturas, modificação química com diferentes grupos funcionais e a operação reversível a temperatura ambiente.

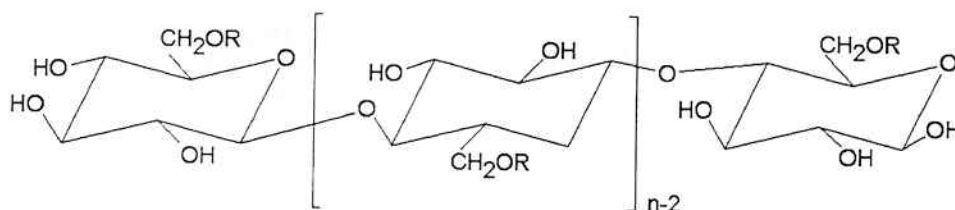


Figura 4.1 Estrutura química do acetato de celulose (R=acetato).

A Figura 4.1 mostra a estrutura química básica dos derivados de celulose, mudando só os radicais R. Para o estudo foi utilizada a celulose com o radical acetato (acetato de celulose).

Para a aplicação da membrana de acetato de celulose, primeiramente o cristal de quartzo foi selecionado, como foi mostrado na seção 3; logo foi desencapado com o auxílio de uma serra de diamante e posteriormente foi feita a limpeza do cristal com isopropanol e acetona.

Uma solução, composta de acetato de celulose (em flocos) e acetona (solvente), foi preparada num béquer contendo as seguintes porções de cada substância:

Acetona	40 ml
Acetato de celulose	100 mg

Para o acetato de celulose se dissolver completamente na acetona foi deixado por três horas, tempo que foi considerado suficiente já que o acetato é dissolvido rapidamente pela acetona.

Finalmente, para aplicar a membrana na superfície do cristal de quartzo, este é mergulhado na solução, que foi previamente agitada para a homogeneização. Deixou-se o cristal por 5 min na solução, após disso foi exposto ao meio ambiente para a evaporação da acetona, fato que aconteceu rapidamente.

Para remover os restos de acetona que possam ter ficado presos nos poros da membrana, o cristal foi levado para uma estufa e submetido a uma temperatura de 150 °C por um tempo de 30 min. Assim o cristal de quartzo ficou pronto para a caracterização.

5 CARACTERIZAÇÃO DINÂMICA (COM FLUXO DE GÁS)

Na montagem temos um recipiente, com uma capacidade de 400 ml, que contém o solvente a ser borbulhado com N₂ (gás de nitrogênio). A quantidade de solvente neste recipiente é 100 ml, este líquido é submetido a um fluxo constante de nitrogênio (2,66 ml/s regulados através de um rotâmetro). A mistura do vapor do solvente com o gás de nitrogênio são introduzidos na câmara de ensaios, e expelidos da mesma através de um exaustão. As figuras mostram a resposta da microbalança para os três solventes, considerando as seguintes condições: volume da câmara de 1L, fluxo de 2,66 ml/s e a temperatura ambiente de 25 \pm 2 °C.

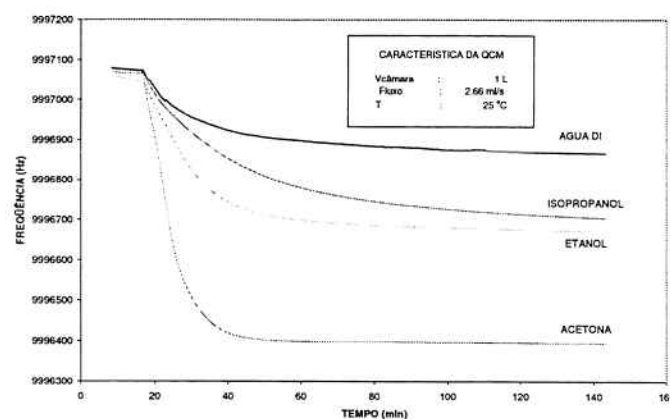


Figura 5.1 Caracterização com fluxo contínuo de gás de nitrogênio contendo vapores de água, isopropanol, etanol e acetona para um volume da câmara de ensaios de 1L.

Tabela 5.1 - Variações da frequência após a estabilização considerando o volume da câmara.

	Variação da Frequência - Δf (Hz)	
	Vcâmara=1L	Vcâmara=270ml
Acetona	670	800
Etanol	380	500
Isopropanol	360	470
Água	200	245

Tabela 5.2 - Algumas características físicas dos solventes.

	Isopropanol	Etanol	Acetona
Ponto de ebulição (°C, 760 mmHg)	82.3	78.32	56.2
Razão de evaporação (nBuAc=1)	2.0	3.4	9.46
Tempo de evaporação (Éter=1)	11	8.3	2.1
Pressão de vapor (mbar, 20°C)	41.6	58.1	247
Densidade (kg/l, 20 °C)	0.7851	0.7894	0.79

A Figura 5.2 mostra a mesma caracterização anterior, mas só mudando o volume da câmara (para 270 ml), mantendo o fluxo e a temperatura nos mesmos valores. As respostas tiveram mudanças. Por exemplo a variação de frequência com o isopropanol foi de 470 Hz o que corresponde a uma diferença de 110 Hz a mais que na caracterização com o volume da câmara de 1L, estas diferenças podem ser apreciadas na Tabela 5.1.

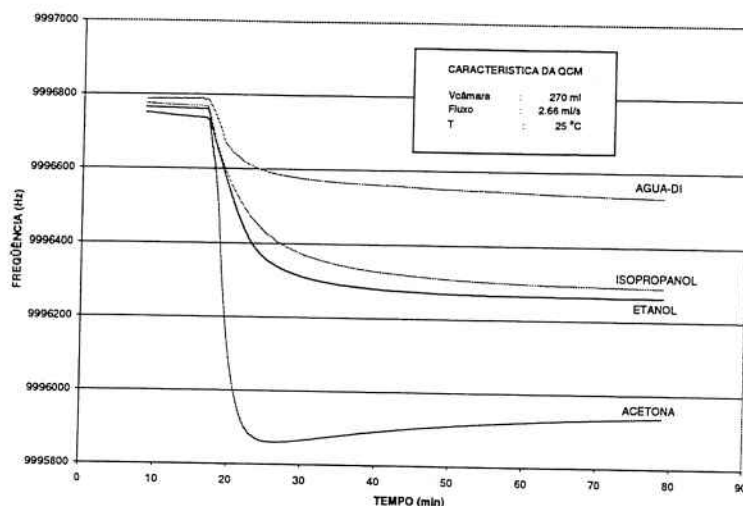


Figura 5.2 Caracterização com fluxo contínuo de gás de nitrogênio contendo vapores de água, isopropanol, etanol e acetona para um volume da câmara de ensaios de 270ml.

Pode-se também observar que os tempos de estabilização foram menores do que os tempos das características anteriores, essas mudanças parecem estar relacionadas com o valor da capacidade da câmara de ensaios. Nestas duas experiências as variações de frequências estão mais relacionadas com a concentração do vapor dos solventes no interior da câmara, já que a acetona tendo maior capacidade para se evaporar apresentará maior concentração no fluxo de ar, que é levado para o interior da câmara, e em consequência uma maior variação na frequência do cristal (microbalança). Com relação ao etanol e isopropanol também a relação é válida. Também podemos dizer que, quanto menor seja o volume da câmara haverá menores tempos de estabilização e variações maiores de frequência no cristal com a presença de vapor dos solventes.

6 CARACTERÍSTICA ESTÁTICA NA PRESENÇA DE GÁS

Usando a câmara de ensaios para gases, como a descrita no capítulo 6, a microbalança de quartzo foi exposta a gases provenientes do vapor de solventes, considerando a injeção de um volume determinado do solvente no interior da câmara. Os solventes utilizados foram: acetona, etanol (álcool etílico) e isopropanol (álcool isopropílico).

Procedimento:

- Limpeza da câmara, injetou-se gás de nitrogênio na temperatura ambiente para a limpeza por 15 min com um fluxo de 30 cm³/s.
- Deixou-se a câmara vedada até estabilizar, aproximadamente 20 min.
- Colocou-se a amostra em forma de gotas no interior da câmara com uma seringa, (7μl cada gota), deixou-se a substância evaporar.
- Usando um freqüencímetro, um sensor de umidade, um sensor de temperatura e um computador para a monitoração e colheita dos dados da frequência, umidade e temperatura.

As características mostram:

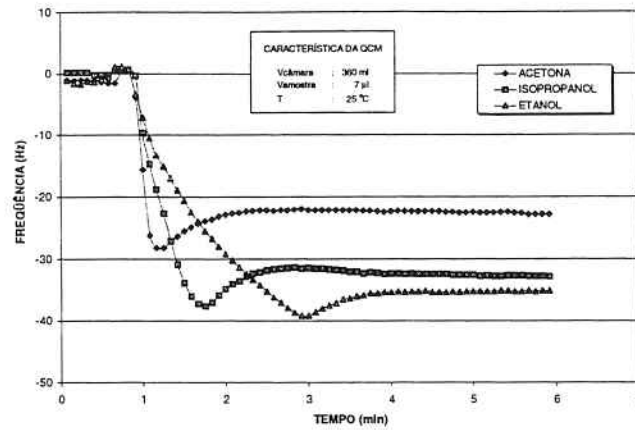


Figura 6.1 Caracterização com os vapores de acetona, isopropanol e etanol; injetando 7ml de cada solvente.

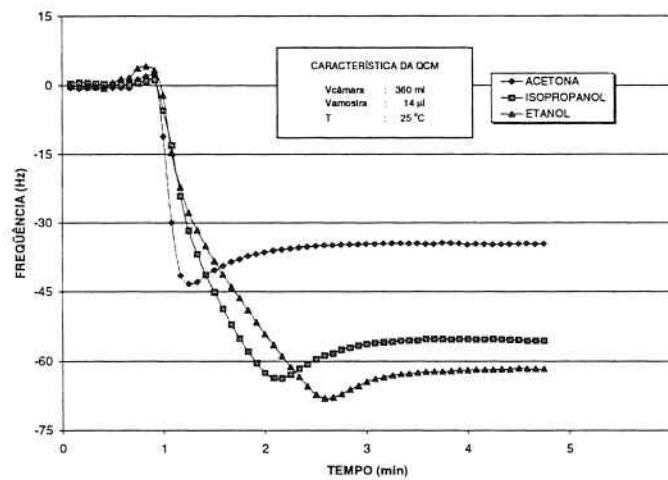


Figura 6.2 Caracterização com os vapores de acetona, isopropanol e etanol; injetando 14ml de cada solvente.

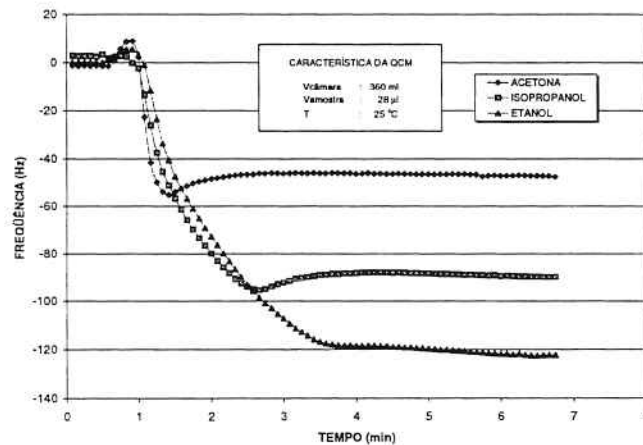


Figura 6.3 Caracterização com os vapores de acetona, isopropanol e etanol; injetando 21ml de cada solvente.

Depois dos transitórios as respostas ficam em três patamares diferentes, isto pode indicar-nos o grau de afinidade da membrana para vapores. Considerando que foi injetada uma mesma quantidade de líquido (7, 14 e 21 μ l) e que as densidades a 20 °C são próximas, como são mostradas na Tabela 5.2, por tanto as concentrações na câmara serão muito próximas.

7 A MICROBALANÇA SOB FLUXO DE VAPORES ORGÂNICO

A Figura 5.1 e Figura 5.2 mostram os resultados obtidos na caracterização do comportamento da QCM submetida a um fluxo de vapor da substância a ser reconhecida em dois volumes da câmara diferentes. A Figura 5.1 apresenta os resultados da caracterização em uma câmara com capacidade de 1L. Nela podem-se observar quatro características diferentes correspondentes a quatro substâncias indicadas no gráfico. Há notórios comportamentos singulares desde uma diferença marcante, da resposta da QCM, para a caracterização com acetona de 670 Hz até uma variação mínima de 200 Hz para água, em estado estável. As características do isopropanol e etanol encontram-se próximas uma da outra e entre esses valores mencionados. As variações de frequência da QCM para cada substância encontram-se na Tabela 5.1. Pode-se explicar estas variações pelas características físicas da câmara, pelas propriedades físicas das substâncias analisadas, e pelas propriedades químicas do filme.

Com relação à câmara de ensaios, o volume parece afetar diretamente o tempo de estabilização, já que quanto maior o volume o sistema tomará maior tempo para atingir um valor estável de concentração de vapor do solvente no interior da câmara. Na Figura 5.2 pode-se apreciar esse efeito, nesta figura aprecia-se que os tempos de estabilização são aproximadamente a metade da caracterização quando o volume da câmara é 1L.

Agora, as respostas diferenciadas uma da outra parecem provenientes das características físicas da substância no que se refere a: razão de evaporação, tempo de evaporação, pressão de vapor, temperatura de ebulição. Estas características estão intimamente ligadas entre si, assim a substância com maior razão de evaporação terá maior número de moléculas evaporadas no ambiente comparado com as outras. Na experiência, estas moléculas são carregadas por um fluxo constante de nitrogênio com uma concentração maior que as outras; este é o caso da acetona (substância de moléculas não polares) que tem 2.78 vezes a razão de evaporação do etanol e 4.73 vezes do isopropanol, como mostrado na Tabela 5.2.

Os derivados de celulose colocados como filmes em QCM apresentam porosidade de dimensões de 500 até 1000 nm [18], além disso possuem grupos hidroxila (OH) que são conhecidos por estabelecer a ligação de enlace de hidrogênio por doação [19]. Os materiais cujas moléculas possuem esse grupo funcional tem alta afinidade por moléculas que apresentam o mesmo grupo ou por moléculas polares [19][20]. Para esta caracterização parece que há pouca intervenção das características químicas da membrana e, pelo contrário, maior participação da característica porosa dela na adsorção das moléculas do solvente. De outro modo teríamos maior variação de frequência para o etanol e isopropanol em relação à acetona. Já que a acetona é não polar (pertencente às cetonas, caracterizadas pelo grupo funcional carbonila, $=CO$) e, o isopropanol, o etanol, e a água são polares e apresentam o grupo funcional hidroxila (OH) [19] (caracterizado por fazer ligações de hidrogênio) que os dota para interagir com o acetato de celulose e desse modo produzir maior deslocamento da frequência da QCM, fato que não acontece.

A Figura 5.2 mostra a mesma experiência considerando agora que o volume foi mudado para 270 ml. A resposta da QCM é muito similar à anterior. Poderia-se dizer, que a mudança de volume mudou o tempo de estabilização deixando-o aproximadamente na metade do tempo correspondente da característica anterior. Pode-se observar um pico inferior para a característica da acetona, que aparentemente é produzida por uma maior mudança de massa de ar na câmara e o aumento de concentração de vapor por causa da diminuição do volume da câmara.

As variações de frequência quando o sistema está quase estável foram maiores que na caracterização com a câmara de 1L. Isto pode ser consequência da diminuição do volume da câmara, considerando que o fluxo permaneceu no mesmo valor, instantaneamente haverá uma maior concentração dos vapores de solventes.

8 MICROBALANÇA SOB CONDIÇÕES ESTÁTICAS

A Figura 6.1, Figura 6.2, e Figura 6.3 mostram as caracterizações em estado estático. Nestas foi injetada uma quantidade fixa da substância a se analisar na forma líquida: 7 μ l, 14 μ l, 28 μ l. Pode-se observar que os tempos de resposta são menores que no caso dinâmico, porém as variações de frequência menores. Podemos considerar que as moléculas de isopropanol, etanol e acetona encontram-se em quantidades praticamente iguais pela proximidade de suas densidades, como mostrada na Tabela 5.2. Observa-se que a acetona produz menor variação de frequência da QCM, isto não tem relação com as características físicas dos solvente mostradas na Tabela 5.2. Mas tem relação com as propriedades químicas desses solventes e as da membrana.

Com relação ao isopropanol e etanol estes são polares e possuem a característica de liga de hidrogênio como foi explicado antes. Por esta razão aparentemente eles produzem uma maior variação na frequência da QCM. A diferença que existe entre o isopropanol e o etanol é, que o isopropanol tem o grupo OH na parte central da cadeia e o etanol em um extremo como é mostrado na Figura 8.1.

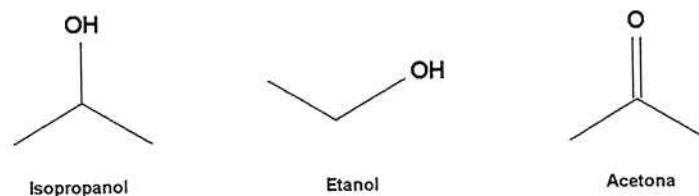


Figura 8.1 Formas estruturais dos solventes.

Tal vez essa característica estrutural faça com que o etanol tenha uma maior liberdade para estabelecer a ligação de hidrogênio e assim produzir maior variação da frequência da QCM. Isso explicaria a maior variação nas três caracterizações do etanol com relação ao isopropanol.

Nessas caracterizações pode-se observar que os tempos de evaporação e compara-los com os da Tabela 5.2. Os tempos de evaporação para a acetona guarda relação com esses valores, mas, para o etanol e isopropanol não guardam esta mesma relação.

9 CONCLUSÕES

Foi desenvolvida uma microbalança de quartzo como sensor químico a partir de cristais de quartzo convencionalmente usados como elementos de controle de frequência de osciladores eletrônicos. Foi discutido o efeito piezoeletrico presente nos cristais de quartzo relevando a influência das orientações cristalográficas próprias dos cristais e os modos de vibração como os principais fatores que incidem no desempenho da microbalança.

Foi discutido o princípio de transdução mostrando o modelo equivalente elétrico e a influência da temperatura sobre os osciladores de quartzo enfatizando as considerações de projeto de um oscilador de quartzo.

Foram apresentados os resultados obtidos com a caracterização elétrica da microbalança incluindo uma membrana de acetato de celulose como elemento seletivo no estudo da resposta à umidade relativa do ar e a compostos na forma de vapores de solventes orgânicos tais como álcool etílico, álcool isopropílico e acetona.

Para sistemas dinâmicos, com fluxo constante de gás de nitrogênio que carregam vapores de aquelas substâncias as características de resposta da microbalança apresenta uma tendência a refletir as propriedades de evaporação desses solventes.

A diminuição do volume da câmara de ensaios produz maiores variações de frequência da QCM e menores tempos de estabilização na caracterização com os solventes. Dessa maneira o desempenho da microbalança naturalmente é otimizado quando os ensaios são realizados em um pequeno volume.

Em sistemas de caracterização estática a QCM apresenta tempos de resposta menores, inferiores a 10 minutos para amostras líquidas de no máximo 28 µl.

Em um sistema estático onde se injetam quantidades determinadas de solvente, as maiores mudanças de frequência na QCM parecem obedecer a uma interação química de moléculas polares (etanol, isopropanol) com a membrana de acetato de celulose, a través do enlace de hidrogênio.

Em esse mesmo sistema moléculas não polares (acetona) têm menor resposta na variação de frequência da QCM possivelmente por elas não apresentarem ligações de hidrogênio com a membrana.

Um *flip-flop* pode ser utilizado como misturador com a finalidade de obter a diferença de frequências que encontram-se próximas. Sendo de utilidade para a obtenção direta dos deslocamentos de frequência de uma QCM.

Foi montado um aparato experimental composto de câmaras de ensaios estático e dinâmico com toda a infraestrutura de instrumentação gerenciada por um programa idealizado com os recursos da instrumentação virtual de modo a simplificar e otimizar a aquisição dos dados.

A infraestrutura elaborada nesta pesquisa, o condicionamento da QCM e métodos de ensaios como transdutor químico são básicos para o futuro desenvolvimento na procura de novas aplicações no que diz respeito ao estudo da sensibilidade a outras substâncias e principalmente no estudo da seletividade com outros materiais da membrana.

10 REFERÊNCIAS

- [1] SAUERBREY, G. *Z. Physik*, v.155, p.206-22, 1959.
- [2] BUTTRY, D. A.; BARD, A. J., ed. *Applications of the quartz crystal microbalance to electrochemistry, Electroanalytical Chemistry*, p.1-85, 1991.

-
- [3] GÖPEL, W.; HESSE, J.; REMEL, J. N. eds. **Sensors: A Comprehensive Survey**, v.8, Weinheim, VCH, 1995.
- [4] BENES, E.; et al. Sensor based on piezoelectric resonators. **Sensors and Actuators A**, v.48, p.1-21, 1995.
- [5] KING, W. H. Piezoelectric sorption detector. **Analytical Chemistry**, v.36, n.9, p.1735-39, 1964.
- [6] ZHOU, C.; et al. Organic vapour sensor based on quartz crystal microbalance coated with self-assembled monolayers. **Sensors and Actuators B**, v.42, p.59-65, 1997.
- [7] DI NATALE, C.; et al. An electronic nose for food analysis. **Sensors and Actuators B**, v.44, p.521-6, 1997.
- [8] DI NATALE, C.; et al. Recognition of fish storage time by a metalloporphyrins-coated QMB sensor array. **Meas. Sci. Technol.**, v.7, p.1103-14, 1996.
- [9] SHURMER, H. V.; et al. Odor discrimination with an electronic nose. **Sensors and Actuators B**, v.8, p.1-11, 1992.
- [10] NAKAMOTO, T.; FUKUNISHI, K.; MORIIZUMI, T. Identification capability of odor sensor using quartz-resonator array and neural-network pattern recognition. **Sensors and Actuators B**, v.1, p.473-6, 1990.
- [11] NATO, H.; KONDO, K.; HABARA, M.; DOUGUCHI, Y.; WAITE, R. I.; NAKAZUMI, H. Identification of aromas from alcohols using a Japanese-lacquer-film-coated quartz resonator gas sensor in conjunction with pattern recognition analysis. **Sensors and Actuators B**, v.35-36, p.183-6, 1996.
- [12] AUGÉ, J.; HAUPTMANN, P.; HARTMANN, J.; ROSLER, S.; LUCKLUM, R. Versatile microcontrolled gas sensor array system using the quartz microbalance principle and pattern recognition methods. **Sensors and Actuators B**, v.27-27, p.181-186, 1995.
- [13] NAKAMOTO, T.; FUKUDA, T.; MORIIZUMI, T. Perfume and flavour identification by odour-sensing system using quartz-resonator sensor array and neural-network pattern recognition. **Sensors and Actuators B**, v.10, p.85-90, 1993.
- [14] NAKAMOTO, T.; FUKUDA, A.; MORIIZUMI, T.; ASAKURA, Y. Improvement of identification capability in an odor-sensing system. **Sensors and Actuators B**, v.3, p.221-6, 1991.
- [15] NATO, H.; et al. Identification of aromas from wine using quartz-resonators gas sensors in conjunction with neural-network analysis. **Sensors and Actuators B**, v.24-25, p.794-796, 1995.
- [16] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H., eds. **Polymer Handbook**. 3.ed. New York, Wiley, 1989.
- [17] BRAUN, J.-M.; GUILLET, J. E. Study of polymers by inverse gas chromatography. **Adv. Polym. Sci.**, v.21, p.107-45, 1976.
- [18] ZHOU, R.; HIERLEMANN, A.; SCHIERBAUM, K. D.; GECKELER, K. E.; GÖPEL, W. Detection of organic solvents with reliable chemical sensors based on cellulose derivatives. **Sensors and Actuators B**, v.24-25, p.443-7, 1995.
- [19] STREITWIESER, A, Jr.; HEATHCOCK, C. H. **Introduction to Organic Chemistry**. 3.e. New York, Macmillan, 1985.
- [20] LAIBINIS, P. E.; WHITESIDES, G. M. ω -Terminated Alkanethiolate Monolayers on Surfaces of Copper, Silver, and Gold Have Similar Wettabilities. **J. Am. Chem. Soc.**, v.114, n.6, p.1990-5, 1992.

BOLETINS TÉCNICOS - TEXTOS PUBLICADOS

BT/PSI/0001 – Observabilidade Topológica de Osawa em Redes não Lineares – ARMANDO HANDAYA, FLÁVIO A. M. CIPPARRONE