

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

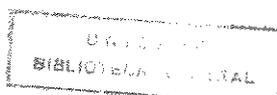
**AUTOMAÇÃO DE ESPECTRÓGRAFOS DE REDE PLANA**

**Tese de Doutorado**

**Carlos Roberto Bellato**

**Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini**

**- 1996 -**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

Bellato, Carlos Roberto  
B414a Automação de espectrógrafos de rede plana / Carlos Roberto Bellato. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Celio Pasquini.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Química.

1. Espectrógrafo. 2. Automação. 3. Arranjo linear de fotodiodos. I. Pasquini, Celio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

ADP	BC
UNICAMP	
5414	
27920	
667196	
88,11,00	
04/07/96	
CPD	

CM-00089534-0

Para meus pais e irmãos,  
a quem devo a minha formação.

A minha esposa Sílvia e filha Larissa  
pelo apoio, carinho, amor e compreensão  
demonstrados durante todo este tempo.

Ao Prof. Dr. Celio Pasquini pela orientação segura,  
incentivo, compreensão e amizade, que muito  
contribuíram para a realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

---

- Aos Prof. Dr Jarbas José Rodrigues Rohwedder e Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Junior pela ajuda, discussões e amizade durante a elaboração deste trabalho.
- Ao Prof. Dr Ronei de Jesus Poppi pelo incentivo e amizade.
- Aos Prof. Dr. Henrique Bergamin Filho e Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis da Seção de Química Analítica (CENA/USP) pelo empréstimo de aços certificados que auxiliaram na elaboração desta tese.
- À Prof. Dra. Elisabeth de Oliveira pelo fornecimento de eletrodos de grafite utilizados nas etapas finais desta tese.
- À siderúrgica USIMINAS pelo fornecimento de aços certificados que auxiliaram na elaboração desta tese.
- Ao Dr. Patricio Peralta Zamora pela amizade e pelo fornecimento de padrões e amostras de Háfnio e Zircônio.
- Ao Prof. Dr. Antonio Luis Pires Valente pela amizade e pelo fornecimento do tubo de quartzo empregado no desenvolvimento do sistema de fluxo.
- Aos amigos do Laboratório de Instrumental e Automação em Química analítica e de Química ambiental: Eduardo, Efrain, Viviane, Fernando, Saliba, Henrique, Dena, Ileana, Raquel, Rosana, Tuca, Pedro, Airton, Soraya, Cristina, Roberta, Vera, Sônia, pela amizade de todos esses anos.
- Aos demais professores, colegas e funcionários do Instituto, assim como todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização desse trabalho.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de estudo (processo: 92/4298-6) e pelo financiamento concedido para execução do projeto (processo: 92/1339-3).

**Título:** AUTOMAÇÃO DE ESPECTRÓGRAFOS DE REDE PLANA.

**Autor:** Carlos Roberto Bellato

**Orientador:** Prof. Dr. Celio Pasquini

Um espectrógrafo de rede plana modelo Carl Zeiss PGS-2 foi automatizado substituindo seu sistema de detecção com filme fotográfico por um arranjo linear de fotodiodos (RL1024S, produzido pela EGG-Reticon). As principais funções do instrumento são controladas através de uma interface construída neste laboratório. Um programa escrito em linguagem Quick-basic 4.5 permite obter espectros de emissão em janelas de comprimento de onda de 18,7 nm de largura, o acionamento da fonte de excitação por tempo pré-determinado, aquisição e tratamento dos dados. Na análise qualitativa as linhas de emissão dos elementos podem ser localizadas com um desvio padrão absoluto de  $\pm 0,036$  nm, e uma resolução espectral de 0,05 nm em 443 nm (linhas de emissão de cálcio) empregando-se uma rede de difração de 651 ranhuras/mm. A sensibilidade foi inferida através de dados experimentais que demonstraram a localização exata de linhas de emissão de Sn e Cu presentes em ligas metálicas em 0,006% e 0,03%, respectivamente. Na análise quantitativa o instrumento mostrou-se com bom desempenho na determinação de constituintes majoritários em ligas metálicas e diretamente na amostra sem a necessidade de pré-tratamento. A análise de soluções empregando a técnica de disco rotatório permite a determinação de chumbo em concentrações da ordem de  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . A análise de soluções foi favorecida com o desenvolvimento de uma nova metodologia, que emprega um sistema de análise em fluxo para introdução de amostras em solução na fonte de excitação. Este sistema apresenta uma frequência de injeção que permite determinar cerca de 30 amostras por hora e o mesmo par de eletrodo pode ser utilizado para cerca de 80 determinações.

**TITLE: AUTOMATION OF A PLANE GRATING SPECTROGRAPH**

Author: Carlos Roberto Bellato

Supervisor: Prof.Dr. Celio Pasquini

A Zeiss model PGS-2 plane grating spectrograph has been automated by replacing its photograph film detection system by an EGG-Reticon 1024S photodiode array (PDA) and by controlling the main instrument functions, as grating position and excitation source, through the use of a home-made interface connected to an IBM 386 compatible microcomputer. The interface performs data acquisition from the sensor array, controls the grating position and the excitation source. A program, written in QuickBasic 4.5 has been employed to manage the interface, for data storage and treatment, allowing a graphical visualization and friendly interaction with the user. Results show an absolute standard deviation for the wavelength localization of  $\pm 0.036$  nm and a spectral resolution of 0.05 nm at 443 nm (line of the Ca) when a  $651 \text{ grooves}\cdot\text{mm}^{-1}$  grating is employed. In each scan the sensor array can collect data in a 18.7 nm wide wavelength window. Sensitivity for qualitative purpose was inferred from experimental data that showed an accurate localization of emission lines for Sn and Cu present in metal alloys at 0.006 and 0.03% respectively. The use of spinning disc electrodes for Pb determination in solutions allowed the determination of the metal in concentration as low  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . The determination of solutions has been improved by developing a new methodology that employs a flow system to introduce the sample in the excitation source. This system allow for up to  $30 \text{ samples}\cdot\text{hora}^{-1}$  to be determined and the same electrode can last for about 80 analytical cycles.

<b>I - Introdução.....</b>	<b>01</b>
I.1 - Objetivos do Trabalho.....	03
<b>II - Espectroscopia Multicanal e Detectores Multicanais Aplicados em Espectrografia.....</b>	<b>04</b>
II.1 - Espectroscopia Multicanal.....	04
II.2 - Desenvolvimento e Aplicações Analíticas de Detectores Multicanal em Espectrografia.....	08
<b>III - Automação do Espectrógrafo de Rede Plana Carl Zeiss PGS2.....</b>	<b>12</b>
III.1 - Características do Espectrógrafo de Rede Plana Carl Zeiss PGS2.....	12
III.2 - Desenvolvimentos Realizados no Espectrógrafo de Rede Plana Carl Zeiss PGS2.....	14
III.3 - Interface de Aquisição de Dados e Controle do Espectrógrafo.....	16
III.4 - Características dos Detectores de Arranjo Linear de Fotodiodos.....	17
III.5 - O Arranjo Linear de Fotodiodos RL1024S e suas Placas de Controle RC1000 e RC1001.....	23
III.6 - Aquisição de Sinais Gerados pelo Arranjo Linear de Fotodiodos RL1024S.....	28
III.7 - Acoplamento das Placas de Controle do Arranjo Linear de Fotodiodos e do seu Sistema de Resfriamento.....	30
III.7.1 - Posicionamento e Ajustes do Arranjo Linear de Fotodiodos no Plano Focal da Fenda de Saída do Espectrógrafo.....	34
III.7.2 - Adaptação do Sistema de Resfriamento no Arranjo Linear de Fotodiodos.....	36
III.7.2.1 - Avaliação do Sistema de Resfriamento.....	42
III.8 - Controle do Posicionamento da Rede de Difração.....	44
III.9 - Controle da Fonte de Excitação.....	47
III.10 - Calibração do Arranjo Linear de Fotodiodos para Identificação dos Comprimentos de Onda das Linhas de Emissão.....	48
III.11 - Programa de Controle, Aquisição e Tratamento de Dados.....	56
<b>IV - Avaliação do Espectrógrafo Automatizado em Análise Qualitativa e Quantitativa.....</b>	<b>64</b>

IV.1 - Avaliação do Instrumento em Análise Qualitativa.....	64
IV.2 - Avaliação do Instrumento em Análise Quantitativa.....	75
IV.2.1 - Determinação de Ligas Metálicas.....	76
IV.2.2 - Empregando a Técnica de Disco Rotatório.....	82
<b>V - Desenvolvimento de um Sistema de Fluxo para Introdução de Amostras em Solução na Fonte de Excitação do Espectrógrafo.....</b>	<b>87</b>
V.1 - Preparo das Soluções Padrões.....	91
V.2 - Avaliação do Espectrógrafo para Determinações Quantitativas com o Uso do Sistema de Fluxo.....	94
V.2.1 - Determinação de Alumínio.....	92
V.2.2 - Determinação de Chumbo.....	102
V.2.3 - Determinação de Háfnio e Zircônio.....	103
<b>VI - Conclusões.....</b>	<b>112</b>
<b>VII - Perspectivas de Trabalhos Futuros.....</b>	<b>116</b>
<b>VIII - Referências.....</b>	<b>119</b>
<b>IX - Apêndices.....</b>	<b>131</b>
IX.1 - Circuito Eletrônico da Porta de Comunicação de Dados.....	131
IX.2 - Circuito Eletrônico Decodificador de Endereços.....	132
IX.3 - Circuito Eletrônico de Conversão Analógica para Digital.....	135
IX.4 - Circuito Eletrônico de Controle do posicionamento da Rede de Difração.....	138
IX.5 - Circuitos Eletrônicos Utilizados com as Chaves Ópticas Reflexivas para o Controle do posicionamento inicial da Rede de Difração.....	140
IX.6 - Circuito Eletrônico Utilizados com a Chave Óptica de Transmissão para o Controle da Posição do Injetor Empregado no Sistema de Fluxo.....	142
IX.7 - Circuito Eletrônico de Controle da Fonte de Excitação.....	142
IX.8 - Circuito Eletrônico da Fonte de Tensão da Interface e do Arranjo Linear Fotodiodos.....	145
IX.9 - Circuito Eletrônico da Fonte de Corrente para os Elementos "Peltier".....	147
IX.10 - Programa Desenvolvido.....	149

## I - Introdução.

Os espectrógrafos de rede plana são instrumentos de uso comum em espectrofotometria analítica apresentando uma óptica robusta e eficiente (1-3). A utilização deste instrumento baseia-se no registro da intensidade de emissão atômica, juntamente com uma escala de comprimento de onda, sobre um filme fotográfico. Os elementos são normalmente excitados por meio de um arco elétrico ou centelha, que permitem a sua análise qualitativa diretamente em amostras sólidas como, por exemplo, em ligas metálicas. A intensidade de luz emitida por estes elementos em um comprimento de onda característico, é utilizada para determinar a sua concentração na amostra.

Os instrumentos espectrográficos têm como principais características o fato de serem multielementares e apresentarem grande sensibilidade (2). Filmes fotográficos, para registrar o espectro de emissão, são utilizados até mesmo nos dias de hoje (4). Estes filmes são especialmente desenvolvidos para uso em espectrometria e apresentam boa sensibilidade e resolução (5). Porém, seu uso no laboratório de rotina é sempre incômodo e demanda longos períodos de tempo e, também, depende da habilidade de um especialista. Esta dificuldade de utilização é aumentada ainda mais quando uma análise quantitativa é requerida, uma vez que o uso de um densitômetro óptico é necessário.

Se considerarmos a qualidade das informações que um espectrógrafo com detector baseado em filme pode oferecer, é surpreendente que seu uso em trabalhos de rotina tenha sido quase que completamente abandonado. Porém, tal fato se torna

compreensível se compararmos seu desempenho com modernos instrumentos, como o espectrofotômetro de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP), que se tornaram disponíveis com sistemas de aquisição e tratamento dos dados totalmente automatizados, controlados por microcomputador. No entanto, muitos laboratórios de pesquisa e rotina ainda incluem os espectrógrafos em seu parque instrumental. O que se verifica é que estes instrumentos têm sido desativados ou se encontram fora de uso. No entanto, estes instrumentos são bastante úteis devido a grande quantidade de informações que podem fornecer, auxiliando a análise de numerosas amostras.

Visando a automação parcial do processo espectrográfico foi proposta, inicialmente, a digitalização da saída analógica do densitômetro óptico, utilizado para encontrar a intensidade da linha de emissão atômica impressa no filme fotográfico (6). Este procedimento apresenta algumas desvantagens como a necessidade de revelação e interpretação do filme fotográfico, as quais demandam longos períodos de tempo.

Com o avanço de modernos arranjos de sensores, principalmente o arranjo linear de fotodiodos, alguns autores reconheceram que a detecção baseada no velho filme fotográfico poderia ser substituída (7-11). Mais recentemente, novos sensores tornaram-se disponíveis como o "Charging Coupling Device" (CCD) e "Charge Injection Device" (CID) e têm sido utilizados junto a espectrógrafos (12, 13), mas seu alto custo e seu pequeno tamanho, torna-os inadequados para ser diretamente acoplados na óptica convencional dos espectrógrafos.

No uso do arranjo linear de fotodiodos como detector em espectrógrafos, alguns autores empregaram somente um arranjo para observar somente uma janela

espectral (7-9), enquanto outros objetivaram substituir o filme fotográfico e observar um largo intervalo de comprimento de onda. Para isto utilizaram um conjunto de nove arranjos tornando o custo da montagem elevado (10, 11). Todos estes trabalhos, aparentemente, partem do mesmo ponto de vista de que é compensador empreender esforços para modernizar espectrógrafos de modo que estes, estabelecendo-se o controle do instrumento através de um microcomputador e utilizando-o na aquisição de dados gerados pela matriz de sensores, possam ainda ter lugar no laboratório analítico. O suporte para este ponto de vista vem das características que este instrumento apresenta, como a capacidade multielementar, o baixo custo da análise que emprega corrente elétrica para excitar a amostra e o fato de poder ser utilizado em amostras sólidas (principalmente ligas metálicas). Outra possibilidade gerada pela automação dos espectrógrafos está no uso de modernos programas de tratamentos de dados como sistemas especialistas (11,14), reconhecimentos de padrões (6,15) e calibração multivariada (16,17).

### **I.1 - Objetivos do Trabalho.**

- Automação de um espectrógrafo de rede plana Carl Zeiss PGS-2, através da substituição do filme fotográfico por um único sensor constituído de um arranjo linear de fotodiodos.
- Avaliação do espectrógrafo automatizado em metodologias de análise qualitativa e quantitativa.
- Desenvolvimento de um método, que emprega um sistema de fluxo para a introdução de amostras em solução na fonte de excitação do espectrógrafo.

## **II - Espectroscopia Multicanal e Detectores Multicanais Aplicados em Espectrografia.**

### **II.1 - Espectroscopia Multicanal.**

Os instrumentos desenvolvidos para serem empregados em espectroscopia podem ser classificados, dentre outras formas, como multiplexados e não-multiplexados, dependendo do tipo de sistema óptico empregado (18, 19).

Os instrumentos multiplexados empregam um único detector que recebe informações simultâneas codificadas segundo um determinado padrão, que são posteriormente transformadas, através de métodos matemáticos, em informações espectrais (19). Estes instrumentos podem, ainda, utilizar sistemas dispersivos ou não dispersivos, sendo que os exemplos mais significativos em espectroscopia são os que empregam transformada de Hadamard (20, 21) e transformada de Fourier (22), respectivamente.

Quanto aos instrumentos não-multiplexados estes podem empregar um ou vários detectores (23). Aqueles que empregam apenas um detector são chamados monocanais e temporais, monitorando de forma sequencial a intensidade de um único comprimento de onda do espectro eletromagnético. Aqueles que empregam vários detectores são chamados multicanais ou espaciais, monitorando simultaneamente um intervalo de comprimento de onda. Da mesma forma que os instrumentos multiplexados, os não-multiplexados também podem ser dispersivos

empregando uma rede de difração fixa ou rotativa, ou não dispersivos, por exemplo, os que empregam diodos emissores de luz ou filtros (18).

Os equipamentos espectroscópicos monocanais, apresentam normalmente em seu monocromador uma rede de difração rotativa, e como detector uma fotomultiplicadora (PMT - photomultiplier tubo) afixada em sua fenda de saída. Os multicanais podem apresentar seu monocromador com uma rede de difração fixa ou rotativa, dependendo de sua aplicação, e utilizam como detectores filmes fotográficos, arranjo de fotomultiplicadoras, arranjos lineares de fotodiodos (PDA - Photodiode Array) e dispositivos de transferência de carga (CTD - Charge Transfer Devices) (19, 24, 25).

Uma das vantagens obtidas com um instrumento desenvolvido com um detector multicanal, está relacionada com a simultaneidade na aquisição dos dados. Isto proporciona uma análise mais rápida, se a relação sinal-ruído for mantido constante ou, com o tempo da análise sendo fixo, um aumento na relação sinal ruído (26). Quando comparado um equipamento multicanal com  $n$  detectores, com um monocal, teoricamente é possível de se obter um espectro em um tempo  $n$  vezes menor ou com um aumento na relação sinal-ruído de  $\sqrt{n}$  (19).

Dos detectores multicanais citados anteriormente, o uso de arranjo de fotomultiplicadoras acopladas na fenda de saída de um monocromador, como, por exemplo, nos instrumentos de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), trazem alguns inconvenientes incompatíveis com um detector multicanal verdadeiro. Embora as válvulas fotomultiplicadoras sejam miniaturizadas, apresentando algumas vantagens (excelente sensibilidade, ampla faixa dinâmica e resposta rápida), o seu acoplamento na fenda de saída de um monocromador

necessita de uma distância mínima entre elas. Devido a esta distância mínima entre as válvulas fotomultiplicadoras, torna-se necessário uma grande dispersão da radiação eletromagnética, limitando o número de canais do instrumento. Desta forma, os instrumentos multicanais que empregam o arranjo de fotomultiplicadoras, são fabricados para aplicações pré-determinadas, monitorando determinados comprimentos de onda e sendo portanto pouco flexíveis (23, 27, 28).

O arranjo linear de fotodiodos desde a sua introdução como detector multicanal na década de setenta (29, 30), tem sido amplamente utilizado em espectroscopia. O formato multicanal do arranjo linear de fotodiodo, a facilidade com que pode ser interfaceado a um microcomputador e, também, associado a seu baixo custo (8-9, 31-34), tem feito deste sensor uma alternativa atrativa em espectroscopia para substituir os filmes fotográficos ou mesmo arranjos de fotomultiplicadoras. O arranjo linear de fotodiodos tem sido usado com muito sucesso como detector multicanal diretamente no plano focal de um monocromador (7-11, 30-37). As características operacionais e os méritos deste detector têm sido bastante discutidos na literatura (19, 26, 36-38).

Os arranjos lineares de fotodiodos apresentam amplas aplicações em determinações simultâneas sendo empregados com técnicas espectrofotométricas (39), cromatografia gasosa (40), espectroeletróquímica (41, 42), absorção atômica (31, 43, 44), emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (45, 46) e em espectrografia (7-11).

Os detectores multicanais baseados nos dispositivos de transferência de carga (CTD - Charge Transfer Devices) que incluem os dispositivos de injeção de carga (CID - Charge Injection Device) e os dispositivos acoplados por carga (CCD -

Charge Coupled Device) tornaram-se mais recentemente disponíveis. Estes dispositivos são encontrados no formato bidimensional, e apresentam-se com configurações de 64 por 64 a 4096 por 4096 elementos ativos, sendo que as áreas fotossensíveis são de 0,01 a 25 cm<sup>2</sup>, respectivamente (47, 48). Devido a seu formato bidimensional são aplicados como detectores de imagem, em diversos campos da espectroscopia como fluorescência molecular, espectrofotometria, emissão atômica e como detector de raio-x (48).

Em espectroscopia de emissão atômica, o formato bidimensional destes dispositivos, torna-os adequados para serem utilizados na fenda de saída de monocromadores que emprega uma rede "echelle" para dispersão da radiação eletromagnética (48, 49).

O uso de monocromadores específicos, principalmente em aplicações na área de emissão atômica, associado com o ainda elevado custo destes detectores (48), os tem tornado pouco difundidos nos instrumentos espectroscópicos. O estado de desenvolvimento e as aplicações encontradas atualmente para estes detectores, levam a crer que, provavelmente, em um futuro próximo estes venham a ocupar um espaço relativamente importante como detectores multicanais, empregados em instrumentos analíticos.

## II.2 - Desenvolvimento e Aplicações Analíticas de Detectores

### Multicanais em Espectrografia.

Desde o início do desenvolvimento de detectores multicanais, principalmente do arranjo linear de fotodiodos, alguns autores reconheceram a sua potencialidade em substituir os filmes fotográficos por estes detectores eletrônicos que possibilitavam a aquisição e interpretação dos dados de maneira rápida, simples e eficiente, comparado com a detecção simultânea obtida com filme fotográfico. Os arranjos lineares de fotodiodos tiveram o início de sua utilização em espectroscopia a partir de 1970 (29, 30). A primeira experiência como detector iniciou-se com o trabalho de Boumans (29), que utilizou um arranjo de vinte fotodiodos acoplado na fenda de saída de um espectrômetro para determinação simultânea por emissão em chama de bário na presença de excesso de cálcio. Com a observação do desempenho obtido pelo arranjo de fotodiodos, este mesmo autor em 1973 (30) procurou melhorar a eletrônica associada a ele, verificando que haveria necessidade de cooperação entre especialistas nas áreas de espectroscopia e eletrônica para desenvolvimento de um arranjo com características próprias para ser usado como detector em espectrômetros. Neste mesmo período, a empresa Reticon desenvolveu os primeiros arranjos contendo centenas de fotodiodos. Estudos preliminares foram feitos por Horlick e Godding (50) que utilizaram um arranjo de 256 fotodiodos (RL256\126) para determinação de Potássio e Rubídio por emissão em chama e de Cálcio por absorção atômica, sendo que os dados gerados pelo arranjo linear de fotodiodos

eram digitalizados e apresentados no visor de um osciloscópio ou armazenados e tratados por um pequeno microcomputador.

Tendo em vista a qualidade de informações fornecidas pelos equipamentos espectrográficos e a sua grande utilização neste período em laboratórios analíticos, Horlick e Godding (7), após observarem o desempenho do arranjo de fotodiodos (50), imediatamente acoplaram o mesmo sistema na fenda de saída de um espectrógrafo e utilizaram uma fonte de arco de corrente contínua para a determinação qualitativa de 35 elementos em um intervalo de 14 nm que abrange a faixa de 324 a 338 nm. Cada elemento era identificado através da transformação da intensidade do espectro de emissão em níveis lógicos 1 e 0, representando, respectivamente, a presença e ausência do elemento. Horlick e Godding (8), também acoplaram na fenda de saída do espectrógrafo um arranjo de 512 fotodiodos que possibilitava a determinação de uma janela espectral com 27 nm e, utilizaram uma fonte de arco de corrente contínua para determinação quantitativa de diversos elementos em amostras metálicas sintéticas. Horlick *et al.* (9) utilizaram esta mesma montagem para desenvolver um programa que permitia adquirir sequencialmente a partir do acionamento do arco de corrente contínua um total de até sete espectros, sendo que cada um podia ser adquirido sequencialmente em um intervalo de 1 a 10 s. A construção gráfica dos dados de intensidade de cada espectro em função do seu respectivo tempo, possibilitava determinar o tempo de integração adequado para ser utilizado na determinação quantitativa de um elemento.

Tendo em vista o pequeno intervalo de comprimento de onda adquirido por um único arranjo linear de fotodiodos, Brett *et al.* (10) desenvolveram um sistema contendo nove arranjos lineares de 1024 fotodiodos acoplado na fenda de saída de

um espectrógrafo, objetivando determinar um intervalo maior de comprimento de onda, que com esta montagem abrange a faixa de 200 a 1000 nm. Um dos problemas encontrados com este sistema foi que os dados de intensidade para as linhas de emissão não se correlacionavam diretamente com os valores padrões tabelados para o método espectrográfico convencional, dificultando a sua interpretação. Brett *et al.* (11) utilizou a mesma montagem anterior e desenvolveu um banco de dados contendo as linhas de emissão e intensidades espectrais de 70 elementos. Este banco de dados foi obtido excitando cada elemento com um arco de corrente contínua de 6A e armazenando os seus espectros individualmente. O desenvolvimento deste banco de dados possibilitou eliminar os erros de intensidade obtidos quando os dados eram comparados diretamente com os valores padrões tabelados (10). Desta forma, torna-se possível o desenvolvimento de um sistema especialista para interpretar automaticamente a presença ou ausência dos elementos em uma amostra.

O desenvolvimento de novos detectores multicanais que baseiam-se no processo de transferência de carga (CTD - Charge Transfer Device) como o "Charge Injection Device" (CID) e "Charge Coupled Device" (CCD), têm sido utilizados junto aos espectrógrafos (12, 13) mas, como já citado anteriormente, seu pequeno tamanho e alto custo torna-o inadequado para ser diretamente acoplado na óptica convencional dos espectrógrafos. Pomeroy *et al.* (12) utilizou um instrumento que emprega um espectrômetro construído com uma rede "echelle", que apresenta, acoplado em sua fenda de saída, um detector tipo "Charge Injection Device" (CID). Este sistema adquire simultaneamente a faixa de 200 a 450 nm com uma resolução de 0,02 nm em 300 nm. Este sistema foi utilizado juntamente com uma fonte de

centelha de corrente alternada para determinação qualitativa e quantitativa de diversos elementos contidos em um aço e alumínio. A análise qualitativa das amostras de aço e alumínio foram avaliadas empregando um sistema especialista previamente desenvolvido para uso em emissão atômica (14), demonstrando excelentes resultados. Estes autores também utilizaram um espectrômetro comercial que apresenta como detector um "Charge Coupled Device" (CCD), permitindo determinar uma faixa de comprimento de onda de 340 a 410 nm. O espectrômetro foi utilizado com fonte de centelha de corrente alternada, para obter imagens espectrais resolvidas em função do tempo. Estas imagens espectrais são utilizadas para determinar o melhor tempo de integração a ser utilizado em uma análise. Bye and Sheeline (13) também utilizaram um espectrômetro com uma rede "echelle" e um detector tipo "Charge Coupled Device" (CCD) que permite determinar os espectros no intervalo de 344,6 a 544,1 nm com uma resolução espectral da ordem de 0,05 nm. Determinaram a distribuição dos elementos (Fe(I), Mo(I) e Cu(I)) na fonte de excitação da centelha de corrente alternada através do método gráfico de "Boltzmann" (13). Os estudos realizados em diversas matrizes como solda níquel-prata, alumínio e aço, demonstram que a excitação do analito pela centelha a um determinado tempo de integração era independente da matriz analisada e da espécie amostrada.

### III - Automação do Espectrógrafo de Rede Plana Carl Zeiss PGS2.

#### III.1 - Características do Espectrógrafo de Rede Plana Carl Zeiss PGS2.

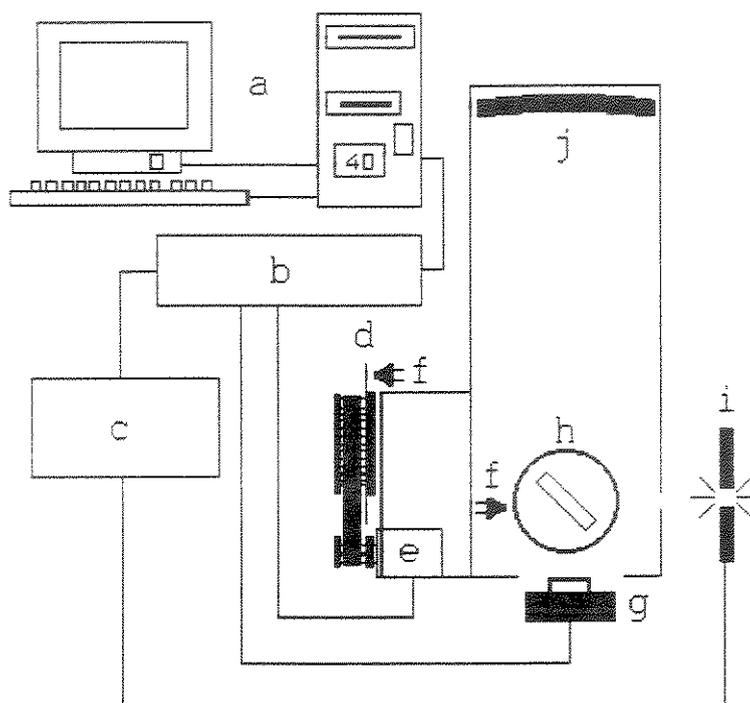
O espectrógrafo de Rede plana PGS2, fabricado pela firma Carl Zeiss, em sua configuração usual, apresenta um caminho óptico de 2,075 m e emprega uma rede de difração de  $651 \text{ ranhuras} \cdot \text{mm}^{-1}$  (70 x 60 mm) com "blaze" em 550 nm (51). Esta configuração proporciona uma dispersão da luz admitida na sua fenda de entrada regulável (máxima abertura de 300  $\mu\text{m}$  e precisão de 1,0  $\mu\text{m}$ ), em uma imagem de 24 cm de largura em sua fenda de saída, referente a uma faixa de 174 nm do espectro de emissão. Neste plano, é utilizado, convencionalmente, um suporte de vidro contendo o filme fotográfico para registrar as linhas de emissão dos elementos. O controle do intervalo de comprimento de onda que incide sobre o filme fotográfico é feito por intermédio de um seletor manual que, através de um sistema de parafusos, realiza o movimento angular da rede de difração. Além do controle da faixa de comprimento de onda, o instrumento permite também o controle do tempo durante o qual o arco e a centelha são ativados (52, 53). A fonte de corrente elétrica pode ser operada na forma de arco ou centelha de corrente contínua e alternada, sendo que o potencial de excitação dessas fontes são ajustadas através do controle da capacitância (2, 5, 10, 15, 25, 40 e 60  $\mu\text{F}$ ), resistência (0, 1, 2, 4, 5, 10  $\Omega$ ) e indutância (10, 60, 125, 250, 500 e 1000  $\mu\text{H}$ ) para a centelha, e intensidade de corrente (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 e 15 A) para o arco. O arco de corrente

contínua pode também ser selecionado no modo intermitente com uma frequência de pulsos que varia no intervalo de 1:1; 1:2; 1:4; 1:8; e no máximo 1:16. A frequência 1:1 é realizada com uma frequência de 100 Hz, e sendo considerado como a forma normal de operação do arco. Um outro fator que pode ser selecionado é a polaridade dos eletrodos, a qual é importante quando se trabalha com o arco ou com a centelha de corrente contínua. Melhores condições de excitação são obtidas com a amostra com polaridade negativa (ânodo) e positiva (cátodo) para o arco e centelha de corrente contínua, respectivamente. Todos esses comandos são feitos no instrumento por meio de botões seletores manuais. A seleção destes comandos para uma determinada análise é sempre feita de modo empírico, pois depende do teor de elemento presente na amostra, a sua volatilização a partir da matriz e também do tipo de eletrodo utilizado (52, 53). As características da fonte de excitação do arco ou da centelha e a influência de cada parâmetro (intensidade de corrente para o arco e capacitância, indutância e resistência para centelha) em seus potenciais de descarga elétrica, têm sido extensivamente discutidos na literatura (1-3, 51-54). De um modo geral, as principais características do arco são temperatura moderada (4000 a 8000 K), alta velocidade de amostragem, alta sensibilidade e pior reprodutibilidade. Ao contrário, a centelha apresenta elevadas temperaturas (tão alta como 40.000 K no primeiro pulso), pequena velocidade de amostragem, menor sensibilidade e melhor reprodutibilidade (3). Deste modo, o uso do arco elétrico e da centelha é recomendado para análises qualitativas e quantitativas, respectivamente (52, 53).

### III.2 - Desenvolvimentos Realizados no Espectrógrafo de Rede Plana Carl Zeiss PGS2.

A primeira etapa deste trabalho visou identificar as funções que poderiam ser automatizadas sem requerer profundas modificações nas partes mecânicas do instrumento original e que, também, pudessem ser facilmente acopladas em outros modelos de espectrógrafos.

Uma melhor razão custo/benefício de automação foi obtida utilizando-se um único arranjo linear de fotodiodos, composto por 1024 fotodiodos (RL1024S, produzido pela EG&G Reticon) e que apresenta uma área sensível de 2,56 cm de comprimento (55). Este arranjo foi posicionado na parte central da fenda do espectrógrafo, como mostrado na figura III.1, e permite monitorar, a cada determinação uma faixa de comprimento de onda de 18,7 nm do espectro de emissão. Esta faixa de comprimento de onda é cerca de 9 vezes menor que o intervalo de 174 nm obtido em uma única determinação com o filme fotográfico. O desenvolvimento de um dispositivo que realiza o movimento da rede de difração, permite obter um espectro no intervalo de 200 a 700 nm, e também posicionar a rede de difração de modo a monitorar, dentro desta faixa, janelas específicas de comprimento de onda. Além do fato de que o operador pode, a cada determinação, visualizar imediatamente o espectro, facilitando a seleção das melhores condições instrumentais e, também, verificar o processo de limpeza do eletrodo de grafite. Deste modo, quando comparado com o filme fotográfico diminui-se drasticamente o tempo gasto na obtenção e tratamentos dos dados, bem como o consumo de



**Figura III.1:** Diagrama esquemático do espectrógrafo automatizado. a, microcomputador compatível com IBM-386; b, interface de controle e aquisição de dados; c, fonte de alimentação de excitação; d, disco tipo CD (compact disc); e, motor de passo para posicionamento da rede de difração; f, chave óptica reflexiva; g, arranjo linear de fotodiodos; h, suporte da rede de difração; i, fonte de excitação; j, espelho do espectrógrafo.

material como filme fotográfico. O dispositivo de movimentação da rede de difração foi acoplado junto ao seletor utilizado na seleção manual do comprimento de onda. Uma outra importante função automatizada foi o controle do módulo de acionamento da fonte de excitação, no sentido de excitar a amostra por um tempo pré-determinado. Um programa, escrito em QuickBasic 4.5, foi desenvolvido de modo a realizar a obtenção dos intervalos específicos de comprimento de onda, acionamento da fonte de excitação por um tempo pré-determinado, aquisição e tratamento dos dados.

Infelizmente, a seleção (arco elétrico ou centelha) e outros parâmetros associados com a fonte de excitação como capacitância, indutância, resistência, intensidade de corrente, frequência de pulsos e polaridade dos eletrodos são todos comandados no instrumento original, pelo uso de botões seletores manuais, que são mecanicamente difíceis de serem movimentados o que, portanto, não permitiu a sua automação.

### **III.3. Interface de Aquisição de Dados e Controle do Espectrógrafo.**

Para possibilitar o controle do instrumento e a aquisição de espectros foi construído neste laboratório, uma interface entre o microcomputador (compatível com o IBM-386, 40 Mhz, munido de co-processador matemático e monitor SVGA) e o espectrógrafo. A comunicação digital dos dados entre o microcomputador e a interface é feita através de uma porta do usuário bidirecional programável similar a aquelas previamente descritas (56-59). A construção desta interface foi feita de

forma a controlar o motor de passo que realiza o movimento angular da rede de difração, acionar reles eletromagnéticos para ligar/desligar a fonte de excitação e fazer a conversão dos sinais analógicos, gerados pelo arranjo linear de fotodiodos, para digital. Esta conversão analógica-digital é feita com um conversor que apresenta 12 bits de resolução (AD 7672KN-3), e sendo suprido por uma boa fonte de referência (AD 588). O diagrama do circuito eletrônico e os detalhes explicando o funcionamento da interface são apresentados nos Apêndices IX.1-7.

### **III.4 - Características dos Detectores de Arranjo Linear de Fotodiodos.**

Os arranjos lineares de fotodiodos são disponíveis em um único circuito integrado que são compostos com 128 até 4096 elementos fotossensíveis, sendo os mais empregados são os de 512 e 1024.

O circuito integrado do arranjo possui em sua configuração interna um sensor de radiação, um elemento de armazenamento e um elemento de leitura. Cada diodo do arranjo é chamado de elemento, canais ou pixels, e atua simultaneamente como transdutor de intensidade luminosa/carga elétrica e como elemento de armazenamento de carga.

O arranjo linear de fotodiodos é preparado pela oxidação da superfície de um substrato tipo-n para produzir uma camada de óxido de silício com uma espessura que pode variar 0,3 a 0,4  $\mu\text{m}$  (37, 38). Nesta camada de óxido são abertas pequenas janelas através de um processo fotolitográfico, onde são formadas as junções tipo -pn, através da difusão de um semiconductor tipo-p. A camada difusa do semiconductor

tipo-p pode ter uma espessura de 1,2 a 1,5  $\mu\text{m}$ . A figura III.2 mostra uma seção transversal do cristal de silício e da geometria do sensor.

Cada diodo do arranjo é, na realidade, um minúsculo capacitor formado pela polarização reversa que ocorre entre as junções dos semicondutores tipo -p e tipo -n. Cada elemento capacitivo (diodo) formado pela polarização reversa entre a junção pn, é um elemento fotossensível do arranjo (38). Deste modo, como mostrado na figura III.2, cada diodo do arranjo está espaçado em 25  $\mu\text{m}$  de centro a centro e altura de 2,5 mm. Assim, cada elemento apresenta uma geometria com razão de 100:1 (2,5 mm  $\times$  25  $\mu\text{m}$ ), adequada para ser utilizada na saída de monocromadores convencionais (26, 37).

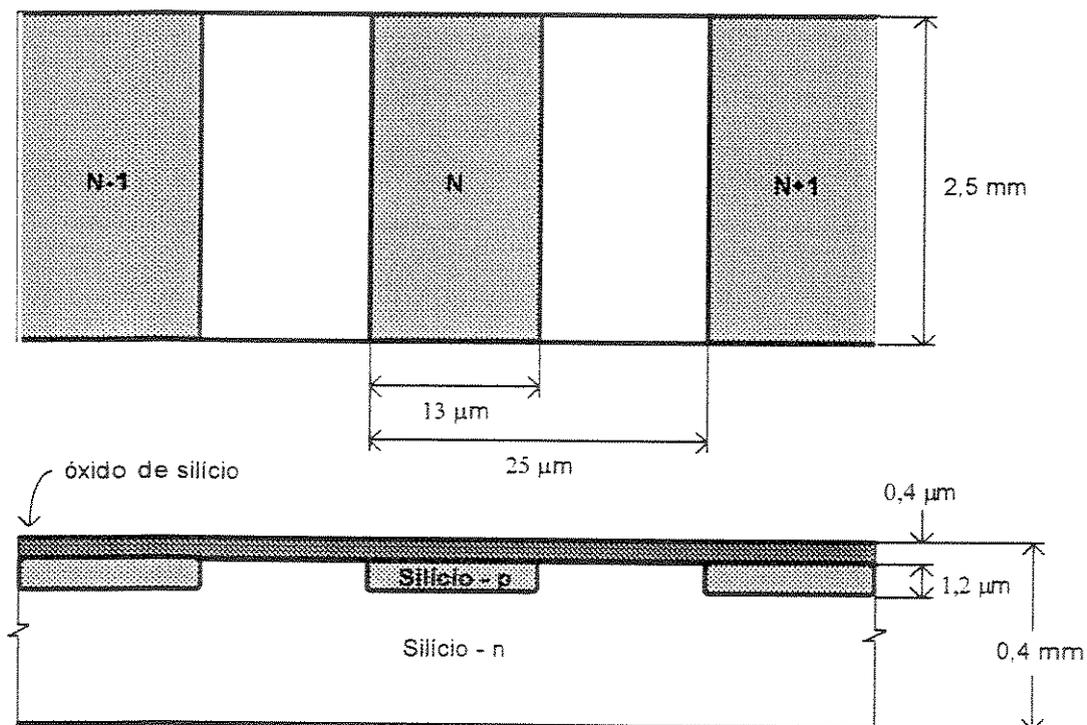
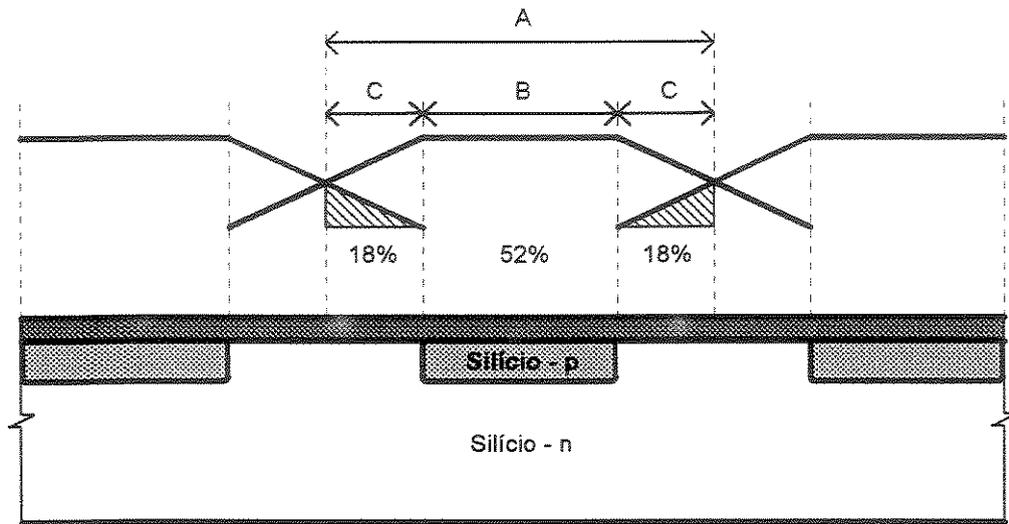


Figura III.2: Diagrama esquemático da geometria de um arranjo linear de fotodiodos.

No começo de uma leitura com o arranjo linear, o elemento capacitivo (diodo) está completamente carregado. As cargas são estocadas pela polarização reversa formada na junção -p e -n (38). A absorção de fótons (incidência a luz) gera carregadores de carga, os quais combinam-se com a carga estocada de polaridade oposta e a neutraliza. A quantidade de carga perdida é proporcional a quantidade de fótons absorvidos e, também, por meio de efeitos térmicos, conhecido como corrente de escuro ("dark current"). Esta perda de carga é medida durante o processo de leitura das intensidades dos diodos através da quantidade de corrente necessária para carregar cada diodo (19, 25).

As cargas perdidas pela absorção de fótons entre as duas ilhas de semiconductor tipo -p (isto é, absorvidos pela região -n) são proporcionalmente divididas entre os diodos adjacentes. A figura III.3 mostra a função de resposta de um arranjo de diodos, onde 52% da carga gerada é proveniente da região tipo -p e 36% da região -n adjacente ao diodo (19).

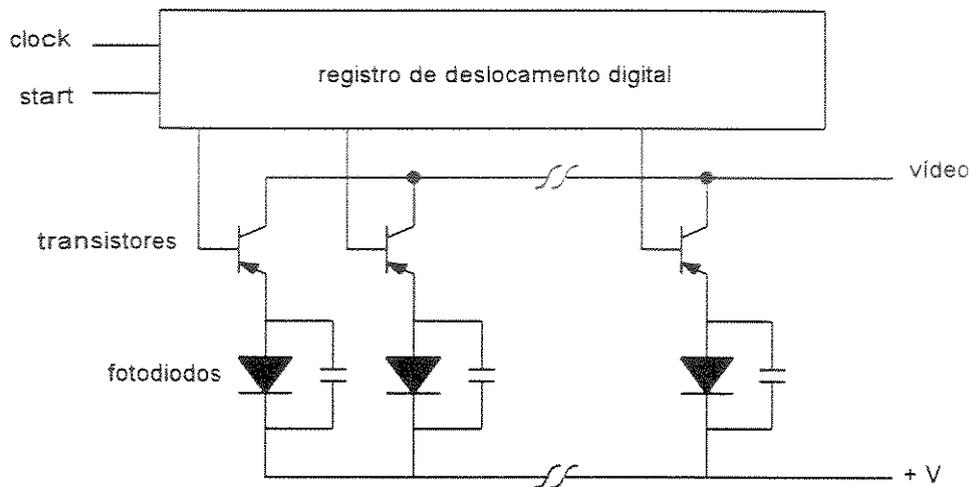
A corrente de escuro ("dark current") gerada termicamente, deve ser reduzida através do resfriamento do arranjo, principalmente onde existe a necessidade de longos períodos de exposição. O resfriamento é normalmente efetuado com nitrogênio líquido ou com elementos tipo "Peltier", sendo que a corrente de escuro diminui a metade para uma diminuição de cerca de 7-9 °C na temperatura (19, 37). Mantendo-se a corrente de escuro a níveis desprezíveis, o capacitor formado pelo diodo descarrega proporcionalmente à potência de radiação luminosa que nele incide e ao tempo de exposição à esta radiação.



**Figura III.3:** Função de resposta idealizada de um diodo do arranjo devido à radiação incidente sobre  $25\ \mu\text{m}$  a partir do centro do diodo (A), diodo (região -p) de  $13\ \mu\text{m}$  (B) e região -n da matriz de  $6\ \mu\text{m}$  (C)

Os arranjos lineares de fotodiodos apresentam uma detecção simultânea, mas o seu processo de leitura é sequencial. A leitura do arranjo é realizada usando-se dois sinais de nível TTL, que são chamados de pulso de “start” e pulso de “clock”. Cada fotodiodo é conectado a uma chave-transistor (transistor de efeito de campo - FET), que é controlado por um único sinal que é deslocado através de um registro digital. A figura III.4 mostra um diagrama esquemático simplificado do circuito de um arranjo linear. O capacitor mostrado na figura (ligado em paralelo ao diodo) não é um componente adicional do circuito mas sim uma representação da capacitância da junção pn.

O processo de varredura do arranjo é iniciado com um pulso de “start” e em seguida são gerados os pulsos de “clock”. A cada pulso de “clock” os transistores de efeito de campo (FET) são endereçados sequencialmente para cada diodo do arranjo. No momento que o transistor associado ao diodo é endereçado, o seu potencial de polarização reversa e a corrente que flui através do diodo e do transistor (recarga do diodo) aparece na saída de vídeo na forma de um sinal

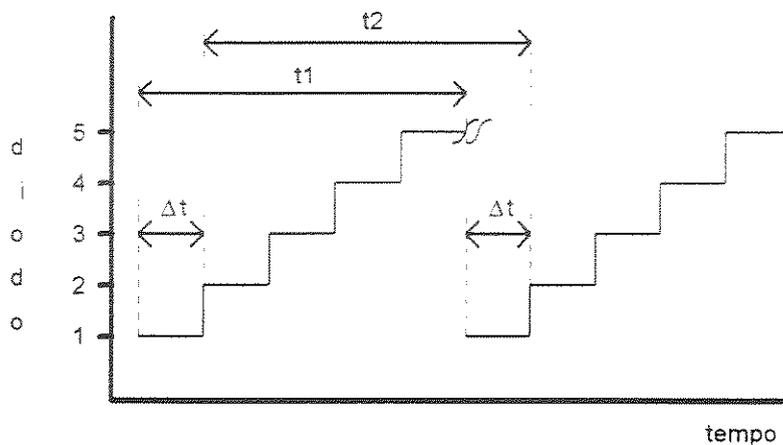


**Figura III.4:** Diagrama simplificado de um arranjo linear de fotodiodos.

analógico. Este sinal analógico é amplificado, extraído por um circuito amostrador-retentor (“sample/hold”) e, em seguida transformado de analógico para digital por um conversor A/D (19, 38).

O arranjo linear de fotodiodos necessita de um tempo  $\Delta t_i$  para varrer os  $n$  sucessivos diodos. Como a leitura do arranjo é um processo sequencial, o primeiro diodo do arranjo é lido em um intervalo de tempo que difere do último diodo. Embora, o tempo de integração seja definido como o intervalo entre dois pulsos de “start” de

duas varreduras consecutivas, sendo o mesmo para todos os diodos pois, uma vez iniciado o processo de leitura, o arranjo normalmente deve ser varrido sequencial e totalmente. A intensidade de radiação integrada pelo  $n$ 'ésimo diodo do arranjo, difere do primeiro diodo por um tempo  $n \cdot \Delta t$ , como mostrado na figura III.5. Embora esta diferença de tempo seja desprezível, em algumas aplicações, como no estudo de reações rápidas, o erro introduzido pode causar uma distorção temporal (19).



**Figura III.5:** Sequência de leitura de um arranjo linear de fotodiodos:  $t_1$  e  $t_2$  são iguais e correspondem aos tempos de integração dos diodos 1 e 2, respectivamente.

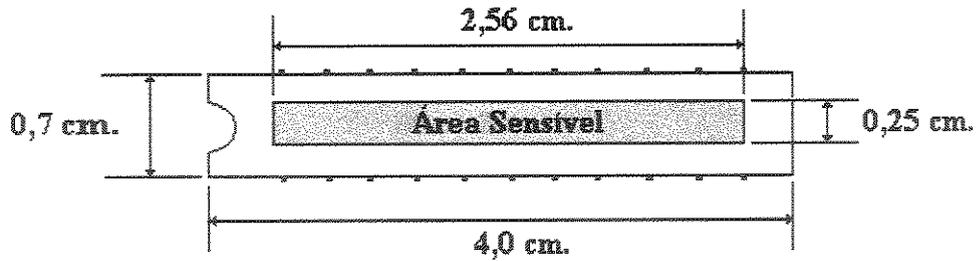
A resolução de um arranjo linear de fotodiodos é muitas vezes determinada incorretamente através do produto da dispersão linear recíproca do monocromador (nm/mm) e a largura do fotodiodo (0,025 mm). Na realidade, como o perfil de resposta de um arranjo de diodos é trapezoidal e não retangular (figura III.3), proporcionando uma sobreposição parcial de informações espectrais, a resolução espectral torna-se pior por aproximadamente um fator 2,0 a 2,5 (26, 37). A resolução de um instrumento que emprega um arranjo de diodos deve ser determinada através

do seguinte produto: dispersão linear recíproca (nm/mm) x largura do diodo (0,025 mm) x 2,0 (ou 2,5). Contudo, a resolução de um arranjo linear de fotodiodos é bastante adequada para um grande número de aplicações como espectrofotométricas, absorção atômica, emissão atômica, etc... (26).

A exatidão na medida de comprimento de onda de um arranjo de diodos, do mesmo modo que a resolução, é determinada pela dispersão linear recíproca do monocromador e pela geometria do detector. Deste modo, a exatidão é limitada pela geometria do detector, por vibrações e expansão térmica dos componentes ópticos do sistema e pela estabilidade da fonte de excitação. Entretanto, a geometria do detector geralmente é melhor que a exatidão (e precisão) na localização do comprimento de onda, quando comparado com as partes mecânicas móveis de um espectrômetro de varredura (19, 37).

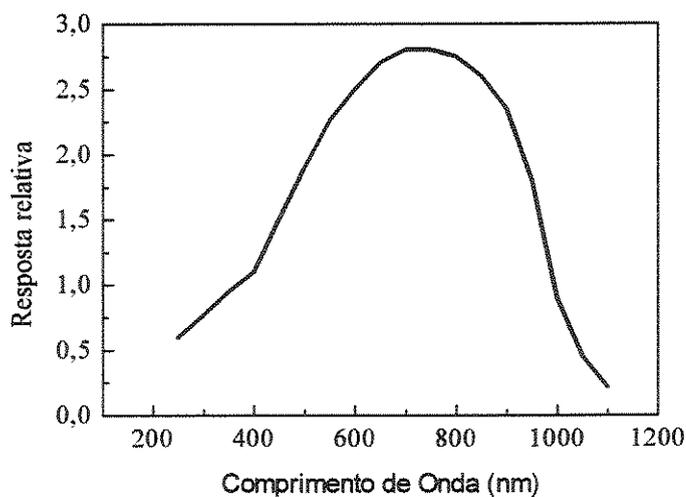
### **III.5 - O Arranjo Linear de Fotodiodos RL1024S e suas Placas de Controle RC1000 e RC1001.**

O arranjo linear de fotodiodos RL1024S é fabricado pela EG&G Reticon, apresentando 1024 fotodiodos dispostos linearmente em um circuito integrado de 22 pinos, que contém janela de quartzo, possibilitando obter respostas na região de 200 a 1000 nm. Este sensor apresenta uma área sensível de 2,56 cm de largura por 0,25 cm de altura como mostrado na figura III.6.



**Figura III.6:** Dimensões do arranjo linear de fotodiodos.

A geometria deste sensor e a função de resposta de cada diodo do arranjo são as mesmas demonstradas anteriormente na figura III.3 e figura III.4. A resposta espectral relativa deste sensor em função do comprimento de onda, demonstra que sua sensibilidade aumenta da região do ultravioleta para o visível, como mostrado figura III.7. Este sensor apresenta-se com uma resposta espectral máxima em 750



**Figura III.7:** Resposta espectral relativa do arranjo de diodos (RL1024S) em função do comprimento de onda.

nm, e eficiência quântica de 75%. A carga máxima (carga de saturação) que cada diodo pode armazenar é de 14 pC. A corrente de escuro ("dark current") é tipicamente de cerca de 2pA por diodo a 25°C sendo altamente dependente da temperatura (60). A uma dada temperatura a corrente de escuro aumenta com o aumento do tempo de integração (19, 38).

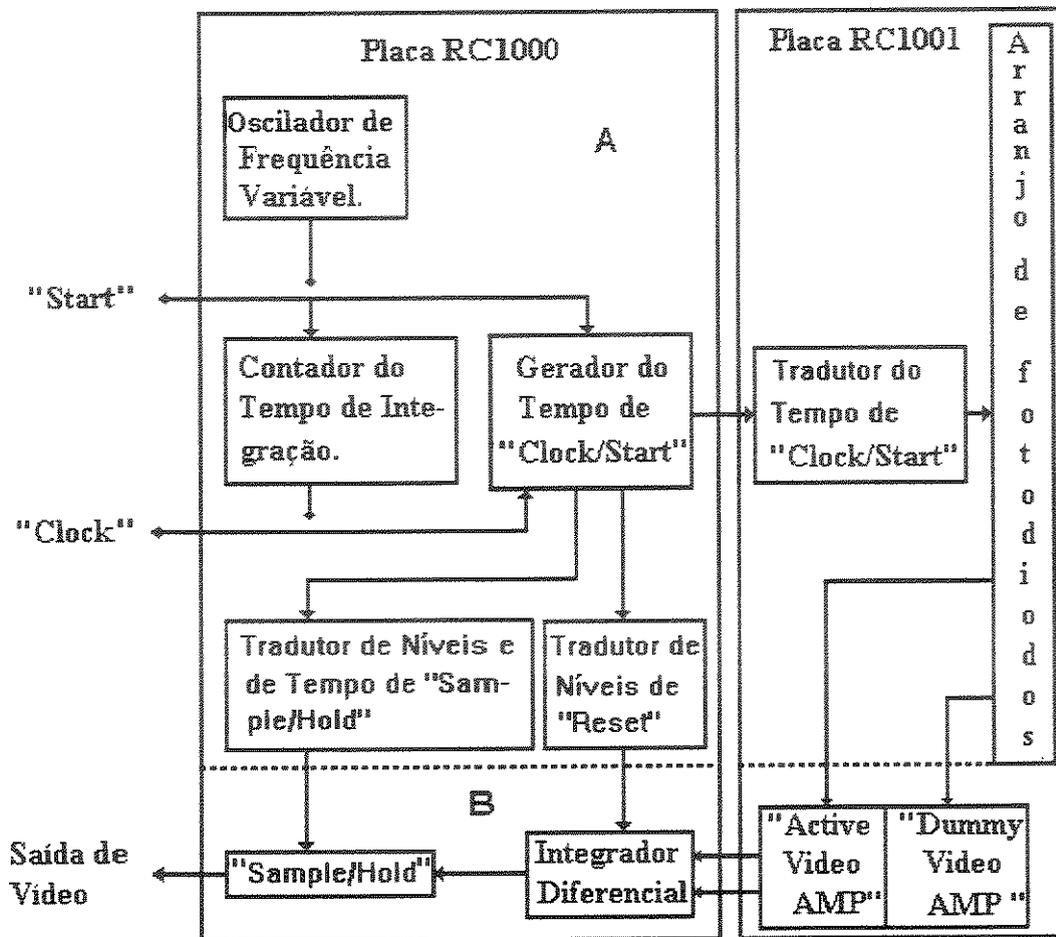
Os arranjos lineares produzidos pela EG&G Reticon apresentam, na verdade, em seu circuito, dois arranjos de diodos de 1024 elementos idênticos. Um deles é exposto diretamente a luz vinda através da janela de quartzo do sensor, sendo deste modo sensível a radiação e para o qual a fotocorrente gerada (que descarrega o capacitor associado ao diodo) é proporcional a intensidade da radiação e ao tempo de exposição (se mantido a níveis desprezíveis a corrente de escuro, através de resfriamento do sensor). O outro arranjo é mantido no escuro, sendo insensível a radiação e chamado de "dummy". Como descrito anteriormente, os diodos são endereçados sequencialmente a cada pulso de "clock" e a carga para recarregá-los é mostrada na saída de vídeo. A mudança de leitura entre um diodo e outro é feita a cada pulso de "clock", e através de um sistema de chaveamento dos transistores de efeito de campo (FET). Assim, quando o chaveamento é feito para a leitura de um determinado diodo sensível a radiação, ocorre ao mesmo tempo um outro chaveamento para a leitura do diodo insensível a radiação ("dummy"). O sistema de chaveamento de leitura dos diodos sensíveis a radiação geram sinais transientes (ruídos), e a função dos diodos "dummy" é eliminar estes transientes. Isto é feito através da leitura diferencial (integrador diferencial mostrado na figura III.8) dos sinais gerados pelo diodo sensível e diodo "dummy", pois o sinal do diodo "dummy" contém apenas o ruído. Os sinais isentos de transientes (ruídos) são apresentados

na saída de vídeo na forma de um pico de diferença de potencial e amostrados pelo circuito amostrador/retentor ("sample/hold"), até que a conversão analógica-digital seja efetuada. Além de eliminar os transientes de chaveamento (19, 38), parece que o arranjo "dummy" contribui também para a redução dos efeitos da corrente de escuro (38).

Os sinais de vídeo gerados pelo sensor (RL1024S) são pré-processados analogicamente por placas de circuito impresso (placas de controle RC1000 e RC1001) fornecidas pelo próprio fabricante do sensor como mostrado na figura III.8 (60, 61).

A placa RC1000 é relativamente grande (20 cm x 10 cm), embora o sensor seja montado em uma placa menor (5 cm x 10 cm). As placas de controle RC1000 e RC1001 são chamadas de placas de controle mãe e satélite, respectivamente. Estas duas placas apresentam seus circuitos divididos em seções analógica e digital, as quais estão ligadas separadamente através de dois conjuntos de fios. O fabricante do sensor recomenda que, para se obter o menor sinal-ruído a separação entre as placas deve ser a menor possível (61). O sensor é montado na placa satélite, que contém uma abertura na parte de trás do circuito integrado do sensor, facilitando a adaptação dos dispositivos de resfriamento "Peltier" (60, 62).

A placa mãe RC1000 é equipada com um oscilador de frequência variável e um contador de tempo de integração. O oscilador controla a frequência de "clock" do sensor, sendo que pode ser ajustado para realizar uma varredura dos 1024 diodos com uma frequência máxima de 100 kHz. O contador de tempo de integração usa uma série de dispositivos, para suprir o pulso de início de varredura "start" ao sensor.



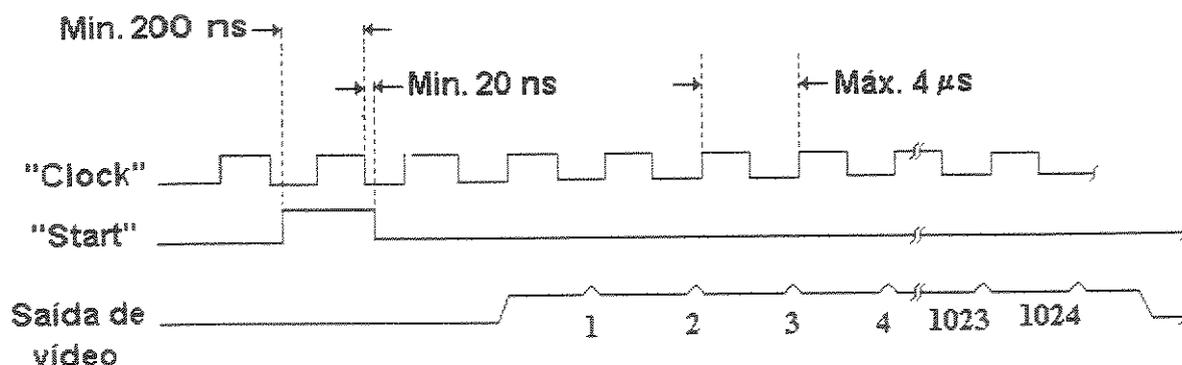
**Figura III.8:** Diagrama de blocos dos componentes da Placa RC1000 e RC1001. A linha em pontilhado divide a seção digital (A) e a analógica (B).

O controle do tempo de integração, isto é, o intervalo de tempo entre pulsos de "start" é realizado via uma série de chaveadores manuais, localizados na placa RC1000. Estes dispositivos internos são utilizados inicialmente para regular o sensor com o auxílio de um osciloscópio (Hitachi, modelo V660 de duplo canal com frequência de 60 Mhz), segundo as normas fornecidas pelo fabricante (61). A placa apresenta, também, chaves individuais que permitem selecionar as operações de

“clock” e de início de varredura “start” no modo de operação com controle interno ou externo. Quando o modo de operação interno é utilizado, a placa mãe apresenta em sua configuração um pulso de diferença de potencial em um de seus pinos de saída, que permite sincronizar a saída de vídeo (analógica) com um conversor analógico-digital externo. Entretanto, devido ao controle deficiente entre o tempo de integração que seria obtido caso os chaveadores manuais internos fossem empregados, as chaves de seleção de “clock” e início de conversão “start” foram fixadas no modo de operação externo.

### **III.6 - Aquisição de Sinais Gerados pelo Arranjo Linear de Fotodiodos RL1024S.**

A aquisição dos sinais analógicos gerados pelo arranjo linear de fotodiodos, foi efetuado pela interface e através do programa desenvolvido. O pulso de início de conversão “start” e o pulso de “clock” são controlados através dos níveis lógicos TTL (alto-baixo-alto) gerados pelo “latch” de controle (L2) da interface (figura IX.2 do apêndice) sendo que seu bit 7 (P19) e bit 6 (P16) estão conectados diretamente na linha de “start” e “clock” da placa mãe (RC1000). A frequência desses pulsos foi ajustada, controlando-se o intervalo de tempo em que as linhas do “latch” de controle (L2) permanecem em nível alto e nível baixo. O uso de um osciloscópio permitiu efetuar estes ajustes, que foram feitos de modo a apresentarem a mesma sequência e intervalos de tempo mostrados no diagrama de tempo do sensor RL1024S da figura III.9. Neste diagrama verifica-se que são gerados inicialmente 4 pulsos de “clock”



**Figura III.9:** Diagrama de tempo para o controle e extração de sinais da placa RC1000 e RC 1001.

juntamente com um pulso de "start". Após os 4 primeiros pulsos de "clock", são gerados mais 1024, e quando cada um destes passa seu nível lógico de alto para baixo é colocado na saída de vídeo da placa RC1000 o sinal analógico referente a intensidade de corrente do diodo. O circuito amostrador/retentor ("sample/hold") mostrado no diagrama da figura III.8, mantém este sinal analógico (pico de diferença de potencial), até que a conversão analógica-digital seja efetuada. O procedimento de conversão analógico-digital realizado pela interface é descrito detalhadamente no apêndice IX.3. O controle da interface para gerar os sinais de "clock" e "start" e aquisição dos sinais analógicos gerados pelo arranjo linear de fotodiodos é feito via programa e através dos sub-programas mostrados no apêndice IX.10. Para realizar a leitura dos 1024 diodos, primeiro é feita uma varredura muito rápida para zerar todos os diodos do sensor (sub-programa Zero) e, inicia-se a contagem do intervalo de tempo de integração com a fonte de excitação acionada. Após este período de tempo a fonte de excitação é desligada e, imediatamente é

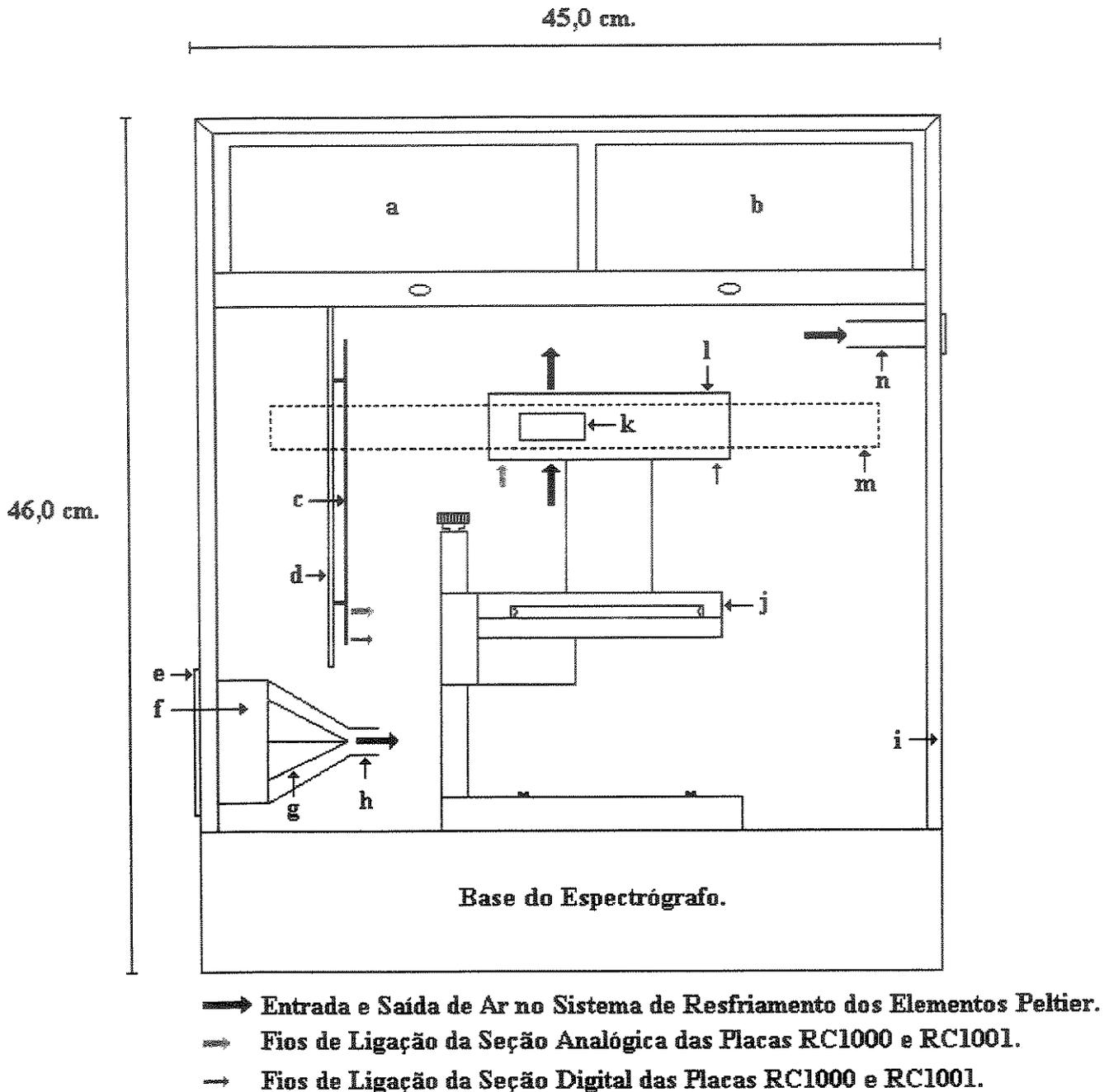
feita uma nova varredura (sub-programa readarray) e as intensidades dos 1024 diodos adquiridas são armazenadas em uma matriz e posteriormente gravada no modo binário em um arquivo com um nome pré-determinado.

Como discutido anteriormente, a placa mãe (RC1000) é equipada com um oscilador de frequência variável que permite gerar internamente o sinal de "clock" com uma frequência tão rápida como 100 kHz. No entanto, o controle do sinal "clock" quando gerado pela interface apresenta-se com uma frequência máxima de varredura de 5 kHz, sendo, deste modo, menor, mas adequada para obtenção dos espectros uma vez que intervalos de tempo de integração da ordem de 1 s estão entre os valores mínimos empregados.

### **III.7 - Acoplamento das Placas de Controle do Arranjo Linear de Fotodiodos e do seu Sistema de Resfriamento.**

O acoplamento das placas de circuito impresso (RC1000/RC1001) de controle do arranjo linear de fotodiodos e seu sistema de resfriamento foi feito com o uso dos suportes mostrados na figura III.10.

Os suportes das placas de controle foram montados no interior de uma caixa feita de alumínio de 0,2 mm de espessura. Esta caixa foi fixada na base e nas laterais existentes ao redor da fenda de saída do espectrógrafo, de modo a evitar a entrada de luz externa. Na parte superior interna desta caixa, foram fixadas as fontes



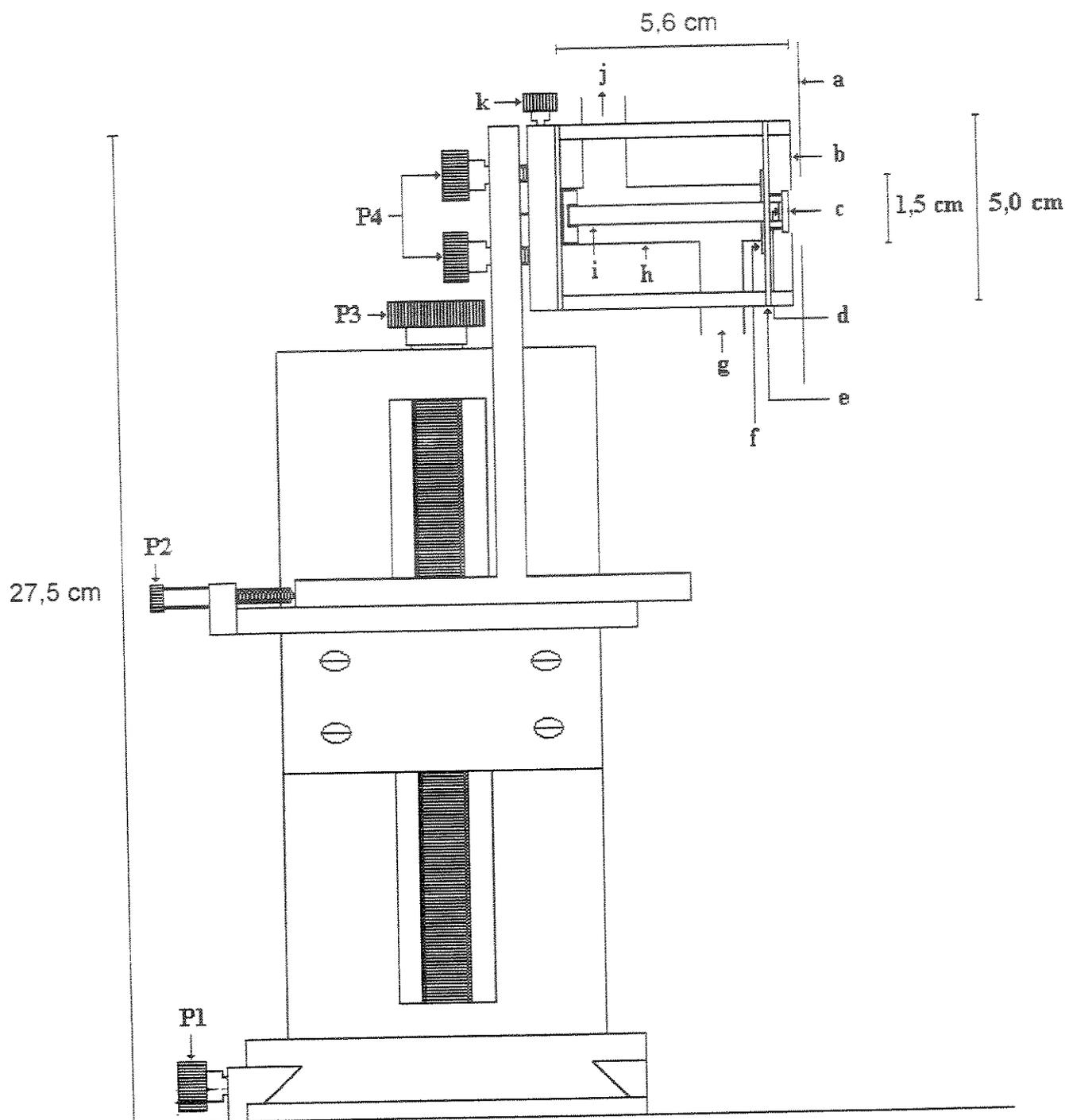
**Figura III.10:** Suporte utilizado para acoplar as placas de circuito impresso RC1000 e RC1001 e o sistema de resfriamento do arranjo linear de fotodiodos na fenda de saída do espectrógrafo de rede plana. **a**, fonte de tensão de alimentação do arranjo linear de fotodiodos; **b**, fonte de corrente para os elementos "Peltier"; **c**, placa RC1000; **d**, suporte da placa RC1000; **e**, placa de proteção da ventoinha; **f**, ventoinha; **g**, aletas de 1,0 cm para direcionar o ar no interior de um tubo de plástico maleável de 1,9 cm de diâmetro ; **h**, cone para direcionar o ar da ventoinha; **i**, borracha para vedar a luz externa; **j**, suporte da placa RC1001; **k**, arranjo linear de fotodiodos; **l**, placa RC1001; **m**, fenda original de saída para detecção com filme fotográfico (1,5 cm x 30 cm) ; **n**, suporte para saída de ar.

de tensão\* analógica e digital (descritas no apêndice IX.8) necessárias para a placa de controle (RC1000/RC1001) e as fontes de correntes dos elementos “Peltier” (descritas no apêndice IX.9). As fontes de tensão das placas de controle foram dispostas no interior da caixa para se obter a menor distância dos fios que ligam as fontes às placas. As placas de controle (RC1000/RC1001) são divididas em seções analógicas e digitais, e essas seções estão ligadas por dois conjuntos de fios individuais. O fabricante destas placas (60, 61) recomenda que para aplicações com pequeno sinal-ruído, os conjuntos de fios que ligam estas placas devem ter o menor comprimento possível. Desta forma, como a seção analógica normalmente é mais sujeita a ruído, os suportes das placas foram dispostos no interior da caixa com os comprimentos dos fios das seções analógicas e digital de 12 cm e 25 cm, respectivamente.

A vista lateral do suporte da placa de controle RC1001 que contém o circuito integrado do arranjo linear de fotodiodos é mostrado na figura III.11. Este suporte foi construído pela Optrom (Campinas - SP) de modo a permitir pequenos ajustes de posicionamento do arranjo linear de fotodiodos, em relação ao plano focal da fenda de saída do espectrógrafo, e também para o acoplamento do sistema de resfriamento a este sensor. Os ajustes de posicionamento são feitos por meio de parafusos micrométricos que permitem realizar os movimentos transversal (P1), horizontal (P2), vertical (P3) e angular (P4).

---

\* O termo tensão foi empregado na redação desta tese no lugar de diferença de potencial, devido a ser o mais conhecido e utilizado na prática.



**Figura III.11:** Vista lateral do suporte da placa de circuito impresso (RC10001) com o sistema de resfriamento do arranjo linear de fotodiodos. **a**, base da fenda original de saída para detecção com filme fotográfico; **b**, placa de proteção; **c**, arranjo linear de fotodiodos; **d**, elementos tipo "Peltier"; **e**; placa RC10001; **f**; borracha de vedação; **g**; entrada de ar; **h**; caixa de acrílico para passagem de ar; **i**; dissipador de calor dos elementos "Peltier"; **j**, saída de ar; **k**, parafuso para afixar a parte superior do suporte da placa RC10001; **P1**, ajuste transversal; **P2**, ajuste horizontal; **P3**, ajuste vertical; **P4**, ajuste angular.

### III.7.1 - Posicionamento e Ajustes do Arranjo Linear de Fotodiodos no Plano Focal da Fenda de Saída do Espectrógrafo.

Os espectrógrafos apresentam a opção de projetar no plano focal de sua fenda de saída uma escala de comprimento de onda que convencionalmente é impressa juntamente com as linhas de emissão dos elementos no filme fotográfico (1-3). No espectrógrafo Carl Zeiss PGS2 a escala abrange o intervalo de 200 a 700 nm e com divisões de 1 nm de comprimento de onda, e foi utilizada inicialmente para posicionar o arranjo linear de fotodiodos. A escala foi projetada em cima de uma folha de papel vegetal afixada na fenda de saída e no mesmo local onde era utilizado o filme fotográfico. O início da escala (200 nm) foi projetado, através do movimento da rede de difração, na parte central da fenda de saída. Nesta posição era realizada uma marca no papel vegetal onde se tinha o traço de 200 nm da escala. Na posição desta marca foi feita uma abertura (1,5 x 4,2 cm) no papel vegetal um pouco maior que as dimensões do arranjo linear de fotodiodos. O suporte mostrado na figura III.11, foi afixado na base do espectrógrafo de modo a manter o sensor alinhado com a abertura do papel vegetal. Os ajustes de foco através dos parafusos micrométricos do suporte foram feitos inicialmente utilizando a observação gráfica na tela do microcomputador da escala de comprimento de onda. A cada movimento nos parafusos micrométricos era realizada a observação gráfica da escala projetada, até se obter maior nitidez, intensidade e de forma que o traço de 200 nm ficasse na parte interior do sensor. Isto facilitava a observação do traço de 200 nm, e também garantia que nenhuma informação espectral seria perdida.

Para verificar se o foco estava convenientemente ajustado e se a posição inicial de 200 nm obtida com a escala estava correta, realizou-se a observação gráfica da linha de emissão de cádmio 214,44 nm como mostrado na figura III.12. Novamente, ajustes foram feitos até que a linha de emissão apresentasse a sua base com a mínima largura possível e, mantendo-se com a máxima intensidade. A mínima largura foi obtida, observando-se o momento em que a base da linha emissão era composta pelo menor número de diodos. Desta forma, a linha de emissão do cádmio permitiu ajustar melhor o foco e, também, confirmar que o sensor estava corretamente posicionado em 200 nm.

Após os ajustes iniciais com a escala e a linha de emissão de cádmio, foram feitas novas observações para verificar se estes ajustes se mantinham por toda região espectral monitorada (200 a 700 nm). Para verificar estas regiões, foram utilizadas observações gráficas das linhas de emissão de mercúrio e de elementos como o cobre e zinco. Os elementos como o cádmio (Merck) e zinco (Carlo Erba), foram empregados na forma de bastão diretamente na fonte de excitação. O elemento cobre (Merck) era disponível na forma de pó, sendo depositado na cavidade de um eletrodo de grafite (3,0 mm de profundidade por 4,0 mm de largura). Os espectros de emissão destes elementos foram obtidos com um arco de corrente alternada de 8A, contra-eletrodo de grafite com ângulo de cone de  $60^{\circ}$  e com a fenda de entrada em 100  $\mu\text{m}$ .

As linhas de emissão de mercúrio foram obtidas de um lâmpada de mercúrio utilizada comercialmente em iluminação ambiente. A lâmpada teve seu bulbo externo retirado. O bulbo interno foi posicionado em frente da fenda de entrada do

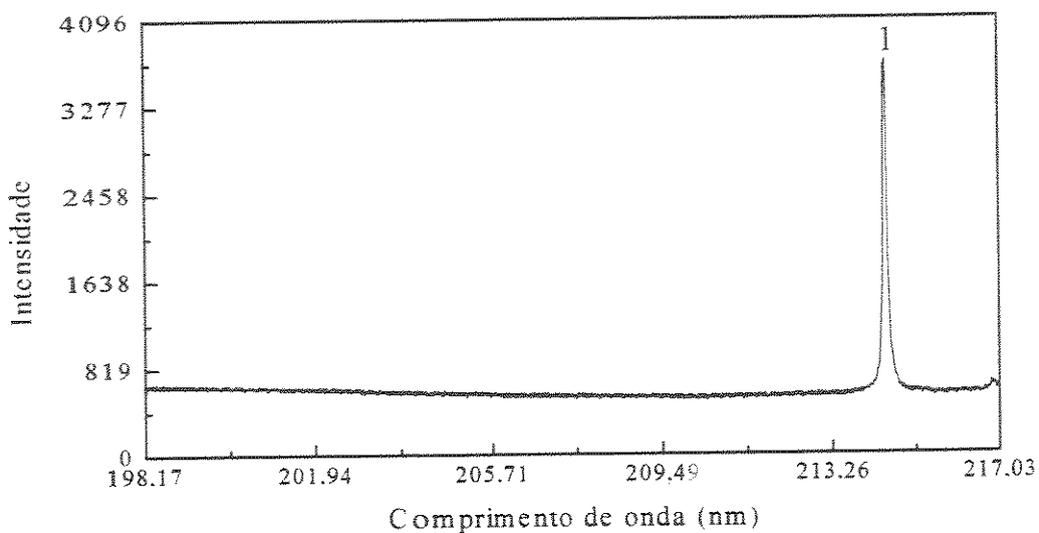
espectrógrafo, no mesmo local onde a amostra é presa para sofrer o processo de excitação.

A rede de difração do espectrógrafo foi posicionada para as regiões adequadas para observação das linhas de emissão do mercúrio (figura III.13), cobre (figura III.14) e zinco (figura III.15). A observação gráfica destas linhas de emissão confirmaram que o arranjo estava corretamente posicionado na fenda de saída não necessitando de ajustes.

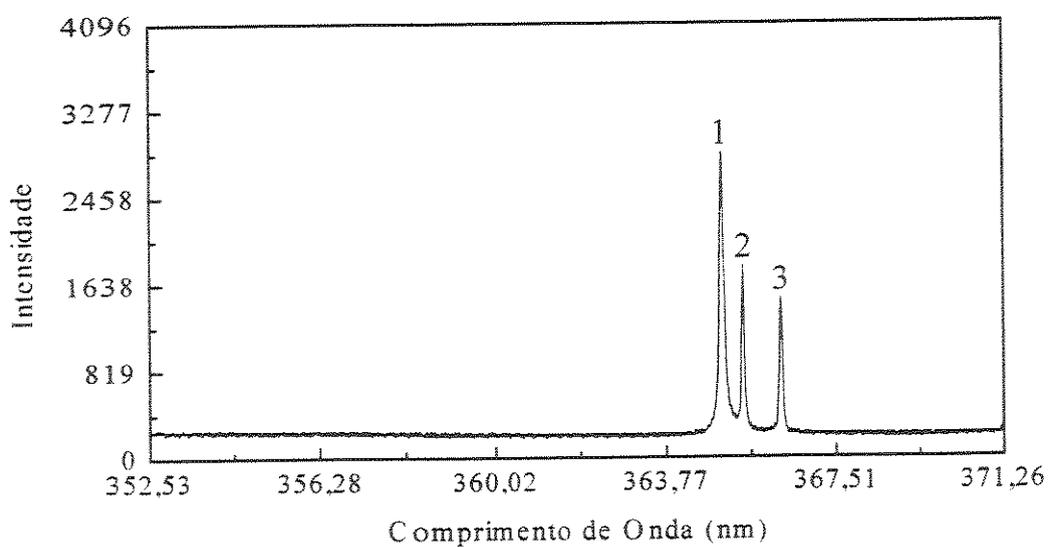
O papel vegetal utilizado inicialmente para a projeção da escala de comprimento de onda, foi mantido na fenda de saída do espectrógrafo de modo a permitir que se visualize as linhas de emissão dos elementos na região do visível. Isto torna o espectrógrafo um equipamento mais didático, uma vez que acionando a fonte de excitação e movendo a rede de difração da região de 400 a 700 nm é possível que sejam observadas as linhas de emissão dos elementos, bem como a mudança de cores do espectro de emissão (63). Este procedimento tem sido realizado para os alunos da graduação do Instituto de Química da UNICAMP.

### **III.7.2 - Adaptação do Sistema de Resfriamento no Arranjo Linear de Fotodiodos.**

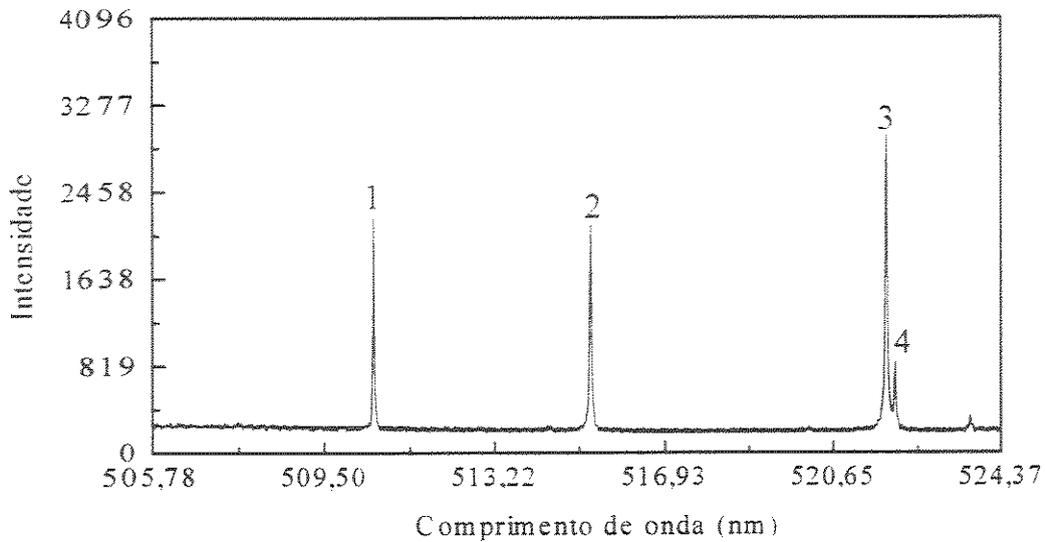
O resfriamento do arranjo linear de fotodiodos por elementos tipo "Peltier", torna-se necessário para diminuir o valor da corrente de escuro ("dark current") quando intervalos de tempos relativamente longos de integração (acima de 10 s) são utilizados (19, 37, 38).



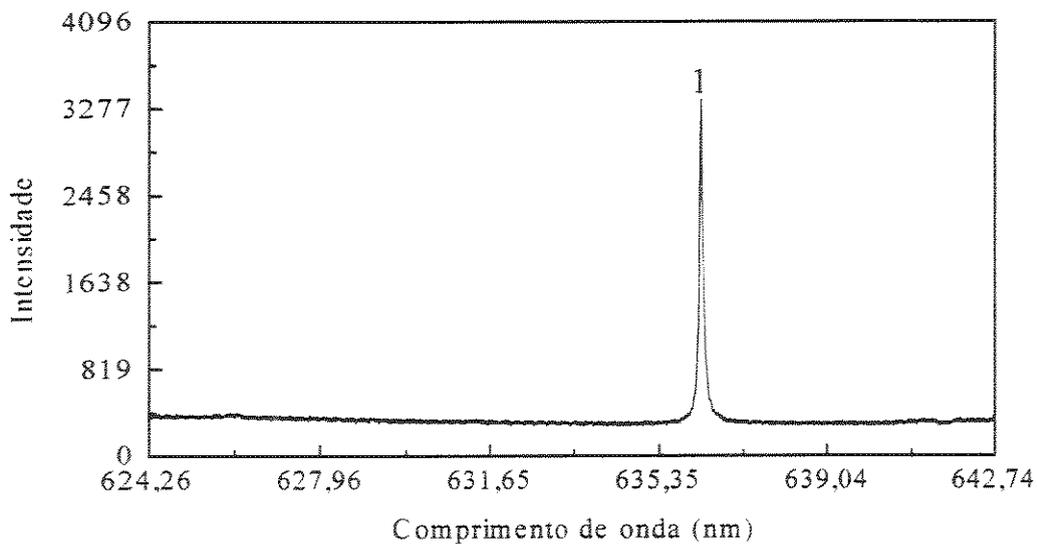
**Figura III.12:** Espectro de emissão obtido na primeira janela com o elemento cádmio. Linha de emissão: 1 - 214,44 nm (diodo 882). Tempo de integração de 15 segundos.



**Figura III.13:** Espectro de emissão obtido na décima janela com a lâmpada de mercúrio. Linha de emissão: 1 - 365,02 (diodo 682); 2 - 365,48 (diodo 707) e 3 - 366,33 nm (diodo 753). Tempo de integração de 1 segundo.



**Figura III.14:** Espectro de emissão obtido na décima-nona janela com o elemento cobre. Raia de emissão: 1 - 510,55 (diodo 263), 2 - 515,32 (diodo 525), 3 - 521,82 (diodo 883) e 4 - 522,01 nm (diodo 893). Tempo de integração de 4 segundos.

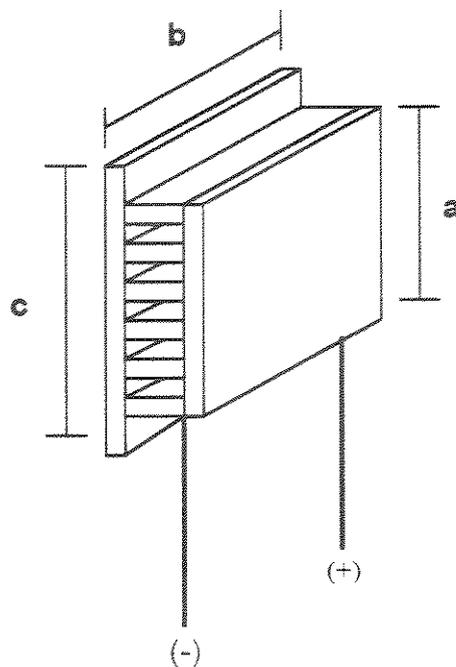


**Figura III.15:** Espectro de emissão obtido na vigésima-sexta janela com o elemento zinco. Raia de emissão: 1 - 636,24 nm (diodo 663). Tempo de integração de 3 segundos.

Os elementos tipo "Peltier" são pequenos dispositivos termoelétricos como mostrado na figura III.16 que, dependendo do sentido da corrente em seus terminais, funcionam como uma bomba que retira ou fornece calor a um material. A capacidade de retirar ou fornecer calor é dependente, dentre outros fatores, da magnitude da corrente elétrica (64).

O elemento tipo "Peltier", quando utilizado como uma bomba para retirar calor, emprega o seu lado frio para absorver calor e transferi-lo para seu lado quente. Se o lado quente estiver em contato com um trocador de calor (pequeno circulador de ar, água, ou qualquer sistema que remova calor), o lado frio do "Peltier" ficará bem abaixo da temperatura ambiente (64, 65).

O sistema de resfriamento desenvolvido para resfriar o arranjo linear de fotodiodos é demonstrado na figura III.17. A placa de controle (RC1001) contém uma abertura localizada na parte de trás do circuito integrado que contém o arranjo linear de fotodiodos, onde foram colocados quatro elementos tipo "Peltier". Este conjunto foi forçado em direção à parede do circuito integrado por uma peça de cobre contendo aletas em uma de suas extremidades. Esta peça de cobre é utilizada para dissipar o calor gerado na extremidade quente dos "Peltier". Para garantir uma boa troca de calor foi utilizada pasta termo condutora em ambos os lados dos "Peltier", ou seja, entre o lado frio e o circuito integrado e o lado quente e a peça de cobre. A peça de cobre foi colocada dentro de uma caixa feita de acrílico, de modo que o calor dissipado é trocado com o ar da sala do espectrógrafo. O ar da sala do espectrógrafo é mantido a 25<sup>o</sup>C, por meio de um aparelho de ar condicionado. Este é soprado por uma ventoinha (10 x 10 cm) na parte inferior da caixa de acrílico e entra em contato com as aletas do dissipador, realizando a troca de calor. O ar quente sai pela parte



**Figura III.16:** Elemento tipo "Peltier" utilizado no sistema de resfriamento. Lado frio ( $a \times b$ ),  $a = 2,2$  mm e  $b = 4,2$  mm; Lado quente ( $c \times b$ ),  $c = 4,2$  mm e  $b = 4,2$  mm.

superior da caixa, e é lançado novamente no interior da sala.

O ar é conduzido da ventoinha ao interior da caixa de acrílico e lançado novamente na sala, através de um tubo de plástico maleável com 1,9 cm de diâmetro interno. Para direcionar o ar soprado pela ventoinha no interior do tubo de plástico, foi necessário utilizar um cone de metal contendo em seu interior aletas de 1,0 cm como mostrado na figura III.10.

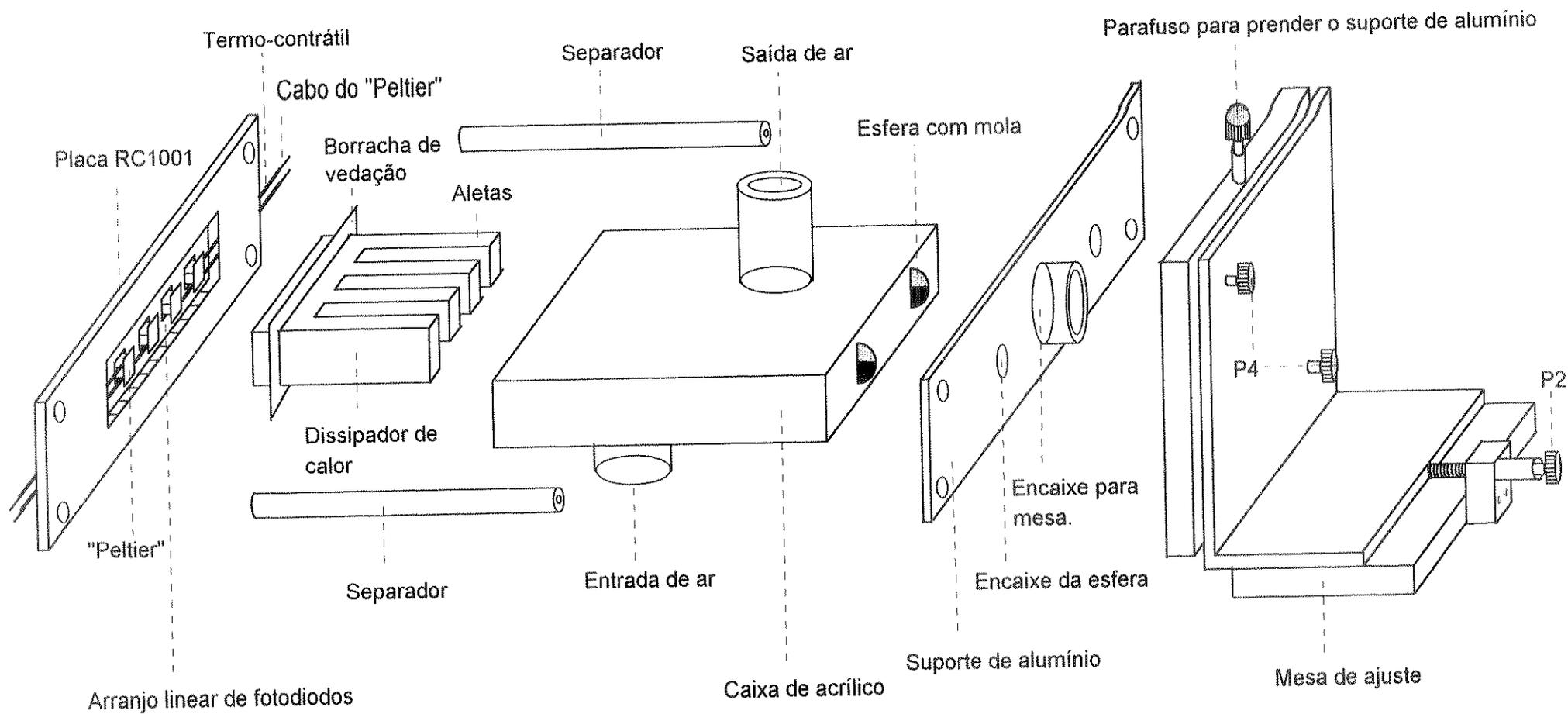


Figura III.17: Vista da parte superior do suporte da placa de circuito impresso (RC1001) com o sistema de resfriamento do arranjo linear de fotodiodos.

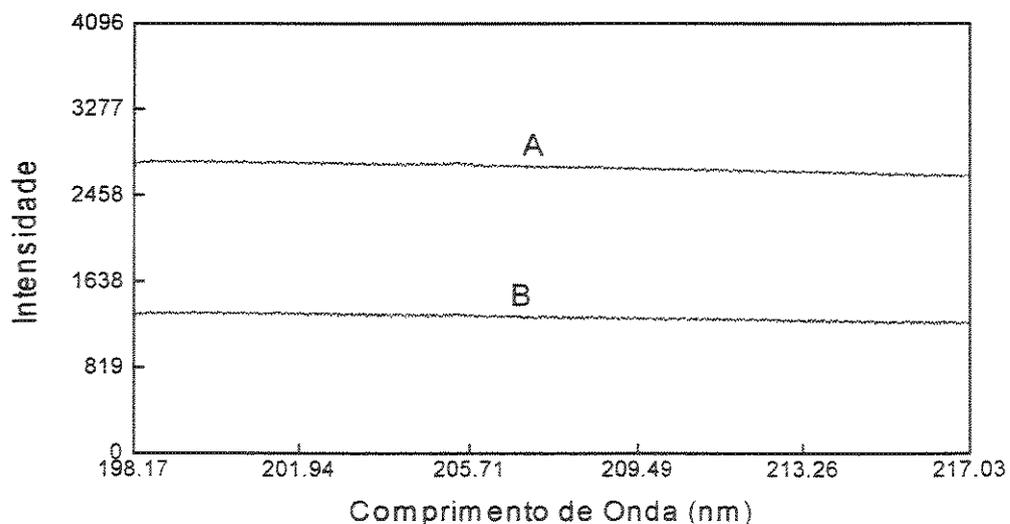
### III.7.2.1 - Avaliação do Sistema de Resfriamento.

O sistema de resfriamento desenvolvido mostrado na figura III.17, permite resfriar o circuito integrado contendo o arranjo linear de fotodiodos de uma temperatura de 25<sup>o</sup>C (temperatura ambiente da sala do espectrógrafo) para uma temperatura de cerca de 10<sup>o</sup>C. A redução de 15 <sup>o</sup>C na temperatura foi avaliada com o auxílio de um termistor (66), antes do acoplamento do sistema de resfriamento ao circuito integrado que contém o arranjo linear de fotodiodos. Uma chapa de cobre delgada foi posicionada em cima do conjunto de "Peltier", o bulbo do termistor apoiado na parte central desta chapa. O termistor foi calibrado com água à temperatura de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 <sup>o</sup>C. A variação em milivolts do sinal gerado para cada temperatura, foi registrada em um registrador, marca ECB-equipamentos científicos do Brasil, modelo RB101. Embora houvesse uma pequena perda de calor para o ambiente, entre o sistema de resfriamento e o bulbo do termistor, a temperatura do lado frio do elemento "Peltier" pode ser avaliada em cerca de 10 <sup>o</sup>C.

A eficiência do sistema de resfriamento em diminuir a corrente de escuro ("dark current"), é demonstrada na figura III.18. Verifica-se que o sistema de resfriamento reduziu a corrente de escuro, para tempo de integração de 15 s, de um valor médio de 2700 para 1300 unidades de A/D de 12 bits, isto é, uma diminuição do sinal de fundo para 48%. Estes resultados estão coerentes com o esperado, pois a corrente de escuro diminui à metade para uma diminuição de cerca de 7 a 9 <sup>o</sup>C na temperatura (19, 37). Desta forma, intervalos de tempo de integração tão longos como 40 s podem ser usados e neste caso, é obtido um valor médio de

corrente de escuro de 3000 unidades de A/D (73% do fundo de escala), sobrando cerca de 1096 unidades de A/D (27%), que permite a determinação e observação gráfica das linhas de emissão de elementos que estão presentes em menores concentrações na amostra.

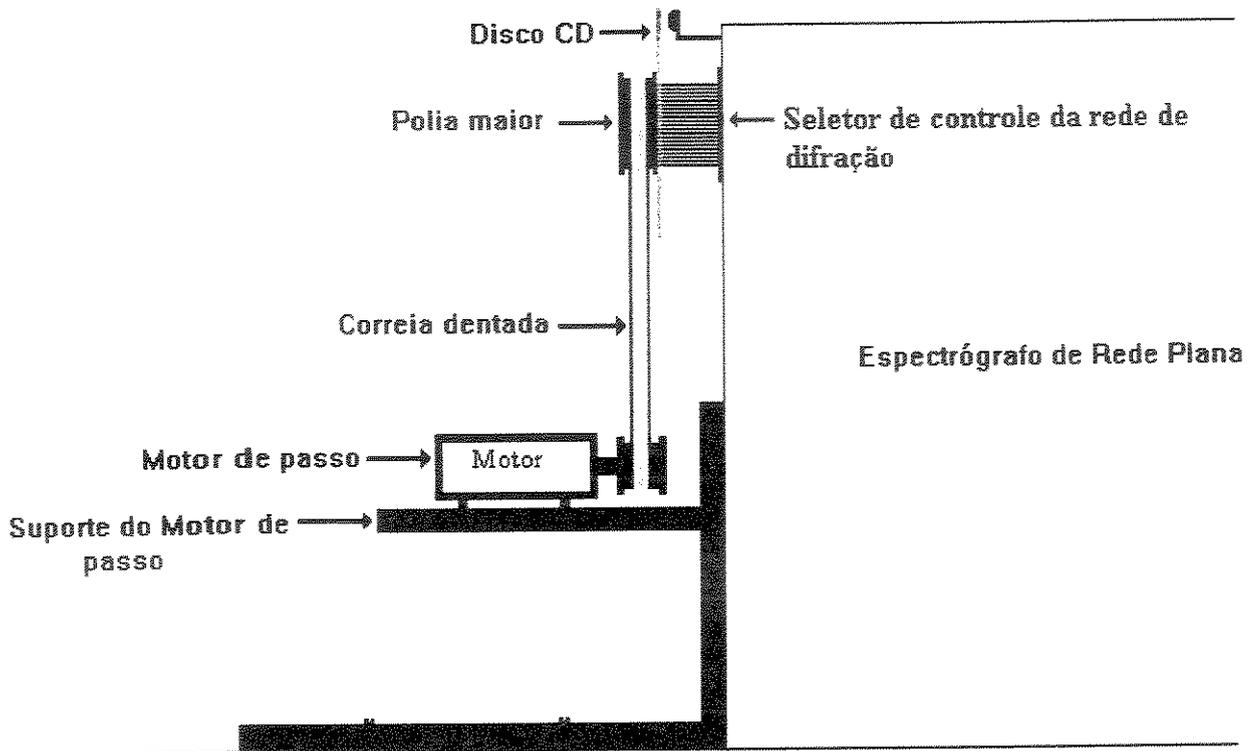
O ruído associado a cada diodo (corrente de fundo) pode, também, ser reduzido através do resfriamento do arranjo linear de fotodiodos (19, 37-38). Para verificar a diminuição de ruído que o sistema de resfriamento ocasiona em cada diodo, realizou-se 10 determinações com o arranjo linear de fotodiodos completamente no escuro e o sistema de resfriamento desligado e ligado, e selecionou-se 20 diodos para o estudo. O ruído associado ao sinal obtido para cada diodo (expresso em desvio padrão absoluto), decresce de uma média de  $\pm 18$  para  $\pm 6$  unidades de A/D, quando o arranjo linear de fotodiodos está resfriado.



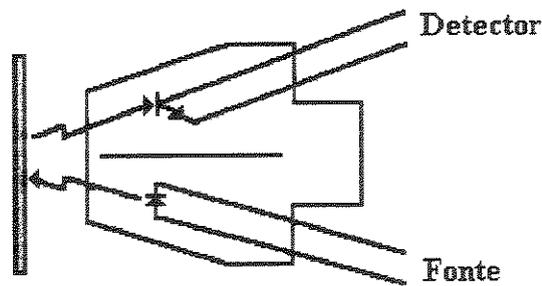
**Figura III.18:** Gráfico do sinal de fundo determinado com um tempo de integração de 15 segundos e o sistema de resfriamento: A, desligado e B, ligado,

### III.8 - Controle do Posicionamento da Rede de Difração.

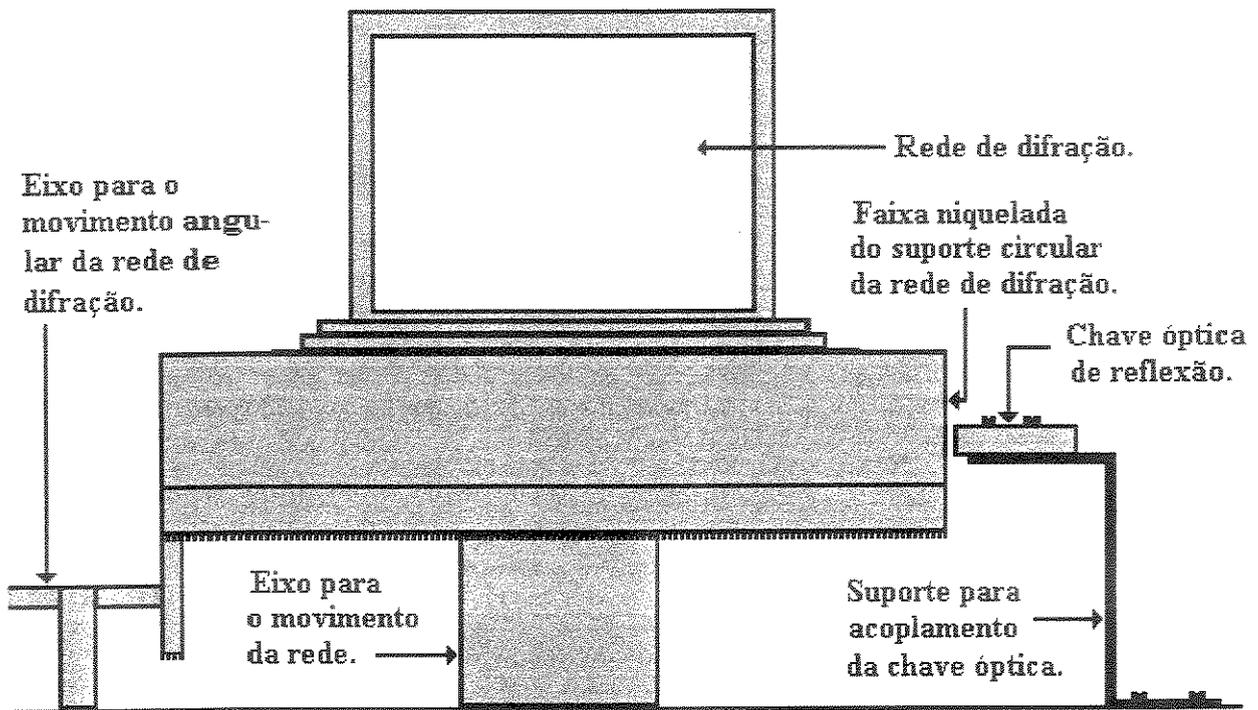
O controle automático do movimento da rede de difração foi implementado para estender a faixa de comprimento de onda de observação do arranjo linear de fotodiodos de 200 a 700 nm. O espectrógrafo Carl Zeiss PGS-2, como muitos outros instrumentos, controla o movimento da rede de difração através de um seletor manual (dispositivo de seleção de comprimento de onda). Este seletor apresenta-se ligado a um eixo com rosca que, conectado a uma engrenagem proporcional, através de sua rotação, o movimento de um suporte circular onde a rede de difração está montada. Um motor de passo ( $1,8^\circ \cdot \text{passo}^{-1}$ ) foi empregado para mover automaticamente o seletor, como mostrado na figura III.19. O motor realiza o movimento do seletor, por meio de uma correia dentada ligada a uma polia que foi diretamente fixada a ele. A polia do motor de passo e a polia do seletor apresentam uma razão de diâmetro de 1:10. Para executar o controle automático da posição da rede de difração, foram adaptadas no espectrógrafo duas chaves ópticas reflexivas (figura III.20). Uma delas acompanha o movimento do seletor e a outra foi colocada perto do suporte que move a rede de difração como mostrado nas figuras III.19 e III.21, respectivamente. A chave óptica de reflexão utilizada para monitorar o movimento do seletor, foi posicionada em frente da parte não rotulada de um disco CD (Compact Disc), o qual apresenta-se preso entre a polia e o seletor. Na superfície deste disco óptico (CD) foi feito um risco fino no sentido radial, para agir como uma marca de leitura para a chave óptica reflexiva. Para localizar a posição inicial de uma varredura espectral, o programa desenvolvido, primeiro move o motor de



**Figura III.19:** Acoplamento do motor de passo ao seletor de posicionamento da rede de difração.



**Figura III.20:** Chave óptica de reflexão utilizada para o posicionamento inicial da rede de difração.



**Figura III.21:** Acoplamento da chave óptica de reflexão de frente a base do suporte de movimento angular da rede de difração.

passo para trás e observa a chave óptica reflexiva para encontrar a marca feita na faixa niquelada do suporte da rede de difração. Então o motor é movido para frente, e a chave óptica o freiará quando a marca do CD for encontrada. Este procedimento permite eliminar possíveis folgas mecânicas do sistema que liga o seletor ao suporte circular que contém a rede de difração. Usando as chaves ópticas o sistema pode sempre, independente de sua posição, encontrar a posição inicial da rede e apresentar a região de 200 nm de comprimento de onda sobre a superfície do arranjo linear de fotodiodos. Sempre saindo da posição inicial, um número de passos é enviado para o motor, e usado para mover a rede de difração para uma janela de

comprimento de onda selecionada. Mudança na direção do movimento do motor não produz um posicionamento reproduzível, devido a possíveis erros ocasionados pelas folgas mecânicas do sistema de movimento da rede. Portanto, toda vez que um processo de varredura termina, o sistema retorna à posição inicial observando a chave óptica de reflexão presente defronte à base da rede, assegurando, assim, a reprodutibilidade do posicionamento da mesma.

Os circuitos eletrônicos desenvolvidos para executar, via programa, o controle do motor de passo e extrair os sinais gerados pelas chaves ópticas reflexivas estão descritos nos apêndices VIII.4 e VIII.5.

### **III.9 - Controle da Fonte de Excitação.**

O espectrógrafo de rede plana Carl Zeiss PGS-2 apresenta em sua configuração original, um dispositivo de controle remoto com fios. Este dispositivo apresenta dois botões um para ligar e outro para desligar a fonte de excitação. Os terminais de saída destes botões estão conectados a chaves eletromagnéticas dispostas no gerador de tensão do espectrógrafo. Deste modo, quando pressionados permitem ligar e desligar a fonte de excitação. No espectrógrafo automatizado, os terminais de saída dos botões estão ligados com reles eletromagnéticos que foram adicionados na interface (descrito no apêndice IX.7). Os reles eletromagnéticos permitem transferir o controle de liga e desliga da fonte de excitação para o microcomputador. O programa controla os reles eletromagnéticos, através de sinais de nível lógico TTL (baixo-alto-baixo) gerados pelo "lacth" de controle (L2) da

interface (figura IX.2 dos apêndices). Deste modo, pode-se selecionar, via programa, intervalos de tempo reprodutíveis em que a fonte de excitação permanece ligada.

### **III.10 - Calibração do Arranjo Linear de Fotodiodos para Identificação dos Comprimentos de Onda das Linhas de Emissão.**

O espectrógrafo de rede plana em sua configuração usual, com uma rede de difração de  $651 \text{ rainhuras}\cdot\text{mm}^{-1}$  e um caminho óptico de 2,075 m, permite com o uso de um único arranjo linear de fotodiodos o monitoramento de uma janela de comprimento de onda de 18,7 nm. No entanto, para se monitorar um intervalo mais amplo de comprimento de onda (200 a 700 nm), foi necessária realizar o movimento da rede de difração assegurando-se uma superposição de no mínimo 1,8 nm entre as janelas consecutivas. O movimento da rede de difração é controlado pelo computador, através do número de passos enviados ao motor. Um número de passos igual 429 é enviado para avançar para a janela subsequente. Este número de passos foi encontrado como adequado para garantir a sobreposição entre as janelas. Deste modo, permitindo que se obtenha, por sobreposição das janelas consecutivas, um espectro contínuo, onde nenhuma informação espectral é perdida. Para varrer o intervalo de comprimento de onda completo (200 a 700 nm), é necessário a leitura de 30 janelas de comprimento de onda. A calibração em comprimento de onda de cada janela foi feita utilizando os valores das linhas de emissão dos elementos contidos nos compêndios (67-70).

No processo de calibração do espectrógrafo, e em primeira instância, quando não se conhecia o intervalo de comprimento de onda que cada janela abrangia, foram utilizadas três equações para localizar o comprimento de onda:

$$W_{1,J} = (J \times 1024 \times D) - S + W_{1,1} \quad J \geq 2 \quad (1)$$

$$W_{1024,J} = W_{1,J} + (1023 \times D) \quad (2)$$

$$W_{N,J} = W_{1,J} + ((N-1) \times D) \quad J \geq N \geq 1024 \quad (3)$$

Onde  $W_{1,J}$  é o comprimento de onda sobre o primeiro diodo da janela J, D é a dispersão recíproca média expressa em nm-diodo<sup>-1</sup> (37, 71), S é a média da superposição de comprimento de onda que ocorre entre uma janela e outra e  $W_{1,1}$  é o comprimento de onda associado ao primeiro diodo da primeira janela.  $W_{1024,J}$  é o comprimento de onda do último diodo da janela J.  $W_{N,J}$  é o comprimento de onda de qualquer diodo (N) presente na janela J.  $W_{1,1}$  era estimado usando-se duas linhas de emissão de cobre bem conhecidas (202,43 nm e 210,51 nm) que aparece na primeira janela. O valor de D (0,01828 nm-diodo<sup>-1</sup>) e S (94 diodos) foram obtidos usando-se a média de 10 valores para dez janelas nas quais se observaram duas linhas de emissão bem características.

Nesta calibração inicial foi possível verificar que ocorria uma diferença mecânica ao longo do sistema de eixo com rosca e engrenagem que move a base circular que contém a rede de difração, e que a dispersão linear recíproca apresentava-se com pequenas variações de uniformidade ao longo de todo o intervalo de

comprimento de onda. Isto levou a se elaborar um processo de melhoria da calibração, no qual cada janela era calibrada individualmente. Deste modo, as equações 1, 2 e 3 foram usadas somente como guia para permitir o posicionamento inicial em uma determinada janela e para ajudar na seleção do elemento químico a ser usado na calibração desta janela.

Na calibração de cada janela individualmente, a rede de difração era posicionada em uma determinada janela, onde era utilizado um elemento puro ou uma mistura de elementos que apresentasse no mínimo duas linhas de emissão bem espaçadas e intensas ( $W_1$  e  $W_2$ ) como mostrado na figura III.22-25. Estes elementos eram excitados e os dados de intensidade para os 1024 diodos presentes em cada janela foram adquiridos. O programa desenvolvido permite o uso de um cursor gráfico que se desloca pelos 1024 diodos adquiridos, e imprime na tela do computador o número deste diodo e a intensidade por ele monitorada. Desta forma, os diodos ( $n_1$  e  $n_2$ ), sobre os quais os máximos de intensidade das linhas de emissão eram observados, foram utilizados na calibração. O comprimento de onda inicial,  $W_{1,J}$  e a dispersão linear recíproca  $D_J$  para a janela era obtido por:

$$D_J = \frac{(W_2 - W_1)}{(n_2 - n_1)} \quad (4)$$

$$W_{1,J} = W_2 - (n_2 \times D_J) \quad (5)$$

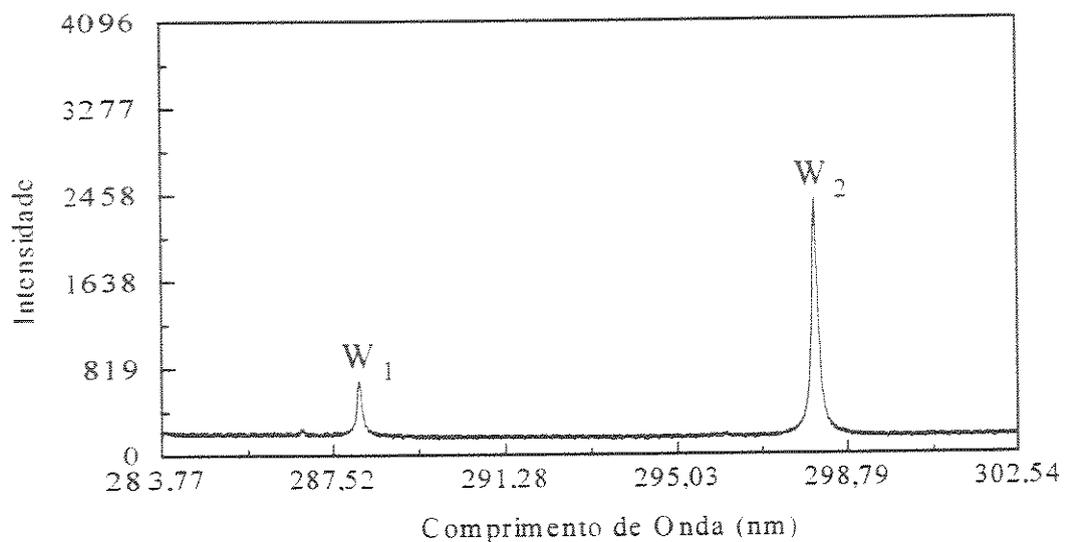
A existência de duas linhas de emissão bem conhecidas é suficiente para realizar a calibração de uma janela (figura III.22-25). No entanto, quando mais que duas linhas de emissão aparecem, estas podem ser incluídas no processo de calibração. Após finalizado o processo de calibração, qualquer comprimento de onda presente no intervalo desta janela pode ser obtido pela seguinte equação:

$$W_{N,J} = W_{1,J} + ((N-1) \times D_J) \quad 1 \leq N \leq 1024 \quad (3)$$

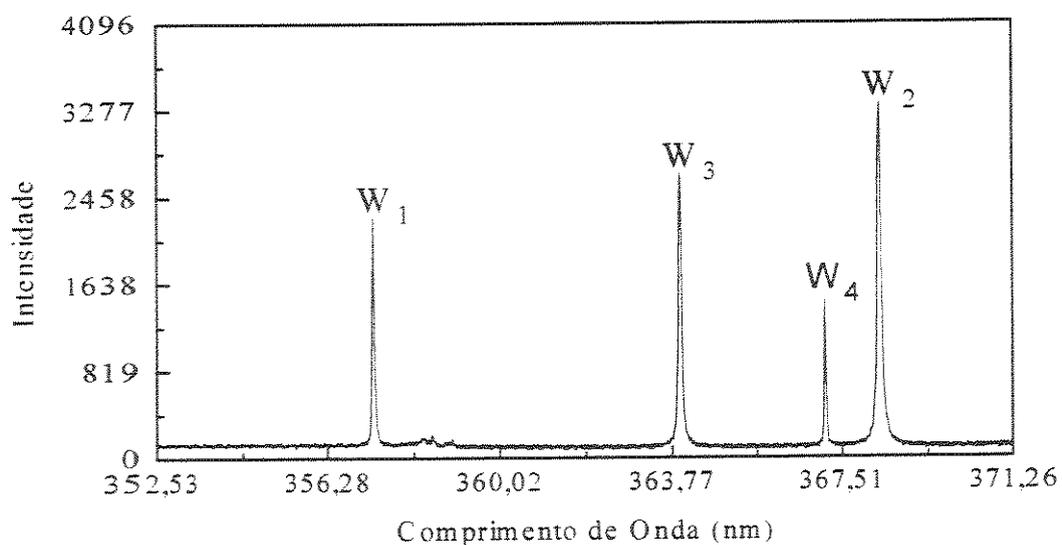
Após a calibração, os 30 valores de  $W_{1,J}$  (comprimento de onda inicial para uma janela J) e  $D_J$  (dispersão linear recíproca para a janela J) obtidos para cada janela (Tabela III.1) foram armazenados em um arquivo e são utilizados para encontrar o valor de comprimento de onda em cada janela.

Os elementos utilizados no processo de calibração foram: antimônio (Carlo Erba), cádmio (Merck), cobre (Merck), chumbo (Merck), estanho (Carlo Erba), níquel (Carlo Erba), zinco (Carlo Erba), mercúrio (cloreto de mercúrio, Merck), bário (óxido de bário, Riedel).

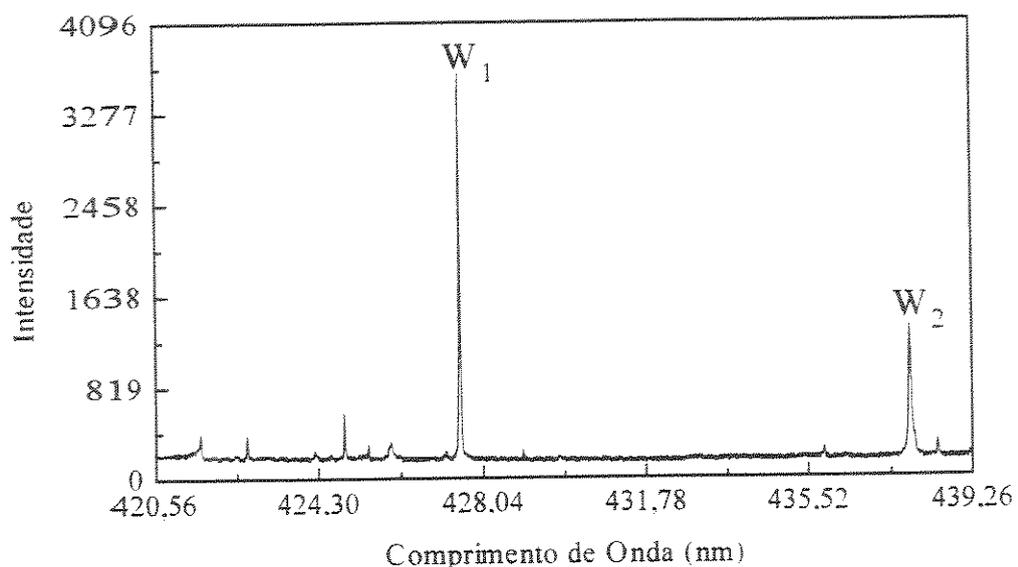
Os elementos que apresentavam baixo ponto de fusão (antimônio, chumbo e estanho) ou na forma de pó (cobre, cloreto de mercúrio e óxido de bário) foram depositados na cavidade de um eletrodo de grafite (3,0 mm de profundidade por 4,0 mm de largura). Os demais elementos (cádmio, níquel e zinco), foram empregados na forma de bastão diretamente na fonte de excitação. Os espectros de emissão dos elementos foram obtidos com um arco de corrente alternada de 8A, contra-eletrodo de grafite com ângulo de cone de  $60^\circ$  e com a fenda de entrada em  $100 \mu\text{m}$ . O tempo



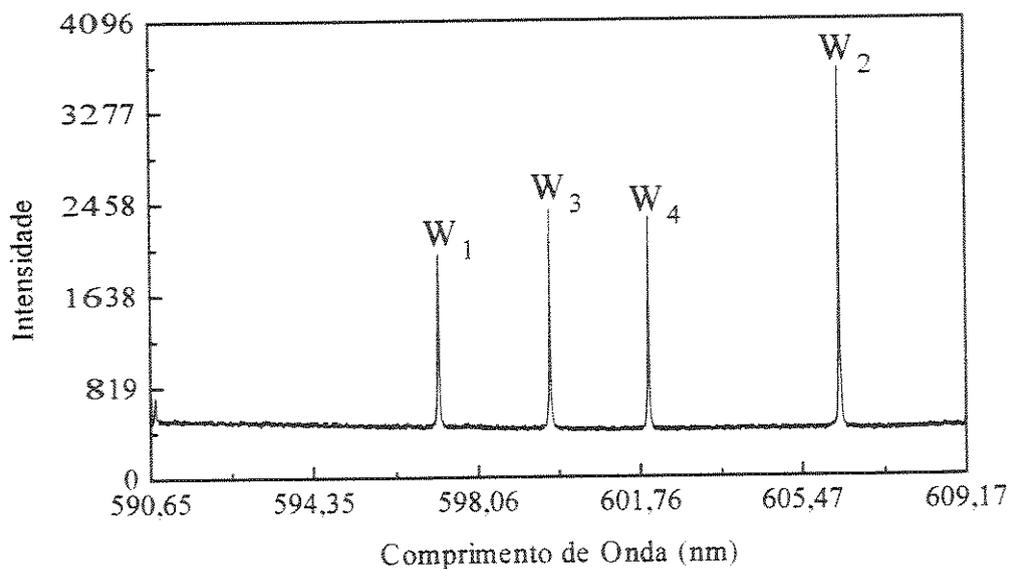
**Figura III.22:** Espectros de emissão obtido na sexta-janela com o elemento cádmio.  
 Linhas de emissão:  $W_1$  - 288,08 nm (diodo 235) e  $W_2$  - 298,06 nm (diodo 779).



**Figura III.23:** Espectro de emissão obtido na décima janela com o elemento chumbo.  
 Linhas de emissão:  $W_1$  - 357,27 nm (diodo 259),  $W_2$  - 368,35 nm (diodo 864),  $W_3$  - 363,96 nm (diodo 624) e  $W_4$  - 367,15 nm (diodo 798).



**Figura III.24:** Espectro de emissão obtido décima-quarta janela com o elemento cobre. Linha de emissão: W<sub>1</sub> - 427,51 (diodo 380) e W<sub>2</sub> - 437,82 nm (diodo 944).



**Figura III.25:** Espectro de emissão obtido na vigésima-quarta janela com o elemento bário. Linhas de emissão: W<sub>1</sub> - 597,17 nm (diodo 360), W<sub>2</sub> - 606,31 nm (diodo 865), W<sub>3</sub> - 599,71 nm (diodo 500) e W<sub>4</sub> - 601,95 (diodo 624).

**Tabela III.1:** Elementos e respectivos comprimentos de onda utilizados para obter a dispersão linear recíproca ( $D_J$ ) e o comprimento de onda inicial ( $W_{1,J}$ ) no processo de calibração de cada janela ( $J$ ).

Janela (J)	Elemento	Comprimento de onda em nm (diodo)	Dispersão linear recíproca em nm-diodo <sup>-1</sup> ( $D_J$ )	Comprimento de onda inicial em nm ( $W_{1,J}$ )
1	Cobre	202,43 (231) 210,51 (669)	0,01844	198,17
2	Estanho	219,93 (250) 231,72 (891)	0,01839	215,33
3	Estanho	233,48 (65) 242,95 (580)	0,01839	232,28
4	Antimônio	252,85 (172) 259,81 (550)	0,01841	249,68
5	Estanho	270,65 (212) 284,00 (938)	0,01838	266,76
6	Cádmio	288,08 (235) 298,06 (779)	0,01835	283,77
7	Estanho	303,41 (119) 317,50 (887)	0,01835	301,22
8	Estanho	326,23 (443) 333,06 (815)	0,01836	318,10
9	Cádmio	340,36 (296) 346,62 (637)	0,01836	334,92
10	Chumbo	357,27 (259) 368,35 (864)	0,01831	352,53
11	Estanho	373,99 (253) 380,10 (587)	0,01829	369,36
12	Níquel	388,97 (129) 397,36 (588)	0,01828	386,61
13	Bário	413,07 (509) 416,60 (702)	0,01829	403,76
14	Cobre	427,51 (380) 437,82 (944)	0,01828	420,56
15	Níquel	440,15 (126) 447,05 (504)	0,01825	437,85
16	Cobre	458,70 (210) 470,46 (855)	0,01823	454,87
17	Zinco	472,22 (29) 481,05 (514)	0,01821	471,69

18	Níquel	490,44 (83) 503,54 (802)	0,01822	488,93
19	Cobre	510,55 (263) 521,82 (883)	0,01817	505,78
20	Bário	526,70 (224) 530,28 (421)	0,01817	522,63
21	Bário	542,46 (143) 551,91 (664)	0,01814	539,87
22	Bário	568,02 (631) 571,36 (815)	0,01815	556,57
23	Bário	577,77 (234) 585,37 (654)	0,01809	573,54
24	Bário	597,17 (360) 606,31 (865)	0,01810	590,65
25	Bário	611,08 (212) 614,17 (383)	0,01807	607,25
26	Cádmio	626,64 (132) 632,51 (457)	0,01806	624,26
27	Bário	645,09 (217) 649,69 (472)	0,01804	641,17
28	Bário	659,53 (99) 669,39 (647)	0,01799	657,75
29	Bário Mercúrio	686,57 (644) 690,72 (874)	0,01804	674,95
30	Zinco Bário	692,83 (73) 706,00 (803)	0,01804	691,51

de integração de cada espectro variou de 1 a 10 segundos, de modo a obter as linhas de emissão dos elementos com intensidade apropriada para ser utilizado na calibração.

Os eletrodos e contra-eletrodos utilizados no processo de calibração foram armazenados e podem ser utilizados para checar a calibração, bem como um arquivo contendo as janelas que foram calibradas. Este arquivo (calibjan.red) serve como um guia para o usuário, onde podem ser observadas as linhas de emissão dos elementos utilizadas na calibração de cada janela e também o tempo de

integração. Testes periódicos foram realizados, e demonstraram que a calibração das janelas se manteve estável pelo menos durante o período de cerca de 2 anos.

### **III.11 - Programa de Controle, Aquisição e Tratamento dos Dados.**

O programa utilizado para o controle do posicionamento da rede, acionamento da fonte de excitação, aquisição dos dados gerados e seu tratamento foi desenvolvido em linguagem QuickBasic 4.5 (apêndice IX.10). O programa apresenta os seguintes menus de opções:

**Menu 1:**

1. TESTES.
  2. AQUISIÇÃO DE ESPECTROS.
  3. OBSERVAÇÃO GRÁFICA.
  4. ANÁLISE EM FLUXO.
- [Q] PARA SAIR.

**Menu 2:**

1. SAÍDA DE DADOS DE ENDEREÇAMENTO.
  2. LEITURA DO A/D.
  3. LEITURA DAS CHAVES ÓPTICAS.
- [Q] PARA SAIR.

Executando o programa, inicialmente é realizado um teste para verificar se a interface está se comunicando com o microcomputador. Como exemplo, se a

interface estiver desligada ficará impresso na tela "INTERFACE NÃO OPERANTE". Após a interface ter sido ligada, é apresentado o Menu 1.

Se o item 1 for selecionado, surge o Menu 2 o qual permite que o usuário cheque se a interface está operando corretamente. O primeiro (item "SAÍDA DE DADOS") permite que o usuário selecione um endereço e o byte a ser enviado para interface e, verifique se o componente endereçado está sendo corretamente acessado. O segundo (item "LEITURA DO A/D") realiza a aquisição de dados originados pela conversão de sinais analógico/digital. Os dados adquiridos da conversão são impressos na tela do microcomputador e pode-se observar a sua variação, alterando-se o sinal analógico (diferença de potencial) apresentado na entrada do conversor A/D. O terceiro (item "LEITURA DAS CHAVES ÓPTICAS") possibilita verificar os níveis lógicos gerados pelas chaves ópticas, que são utilizadas no controle da posição da rede de difração e também no injetor utilizado no sistema de fluxo monossegmentado. O quarto (item [Q] PARA SAIR") é utilizado para sair desse menu e voltar para o menu original (Menu 1).

A segunda opção deste menu (item "AQUISIÇÃO DE ESPECTROS"), quando selecionada, mostra a mensagem ">ESPERE POR FAVOR, POSICIONAMENTO INICIAL". Neste período é feito o controle do posicionamento inicial da rede de difração. Em seguida aparece um Menu contendo as janelas de comprimento de onda e seus respectivos intervalos de comprimento de onda, como mostrado na figura III.26. Neste Menu o usuário seleciona os intervalos de comprimento de onda desejados, utilizando as setas para cima ( ↑ ) e para baixo ( ↓ ) e aperta a tecla [ENTER], mudando a cor, na tela, dos intervalos selecionados. Se alguma janela foi

Janelas - Comprimento de Onda (nm).		
1 - 198,17 a 217,03	13 - 403,94 a 422,47	25 - 607,25 a 625,74
2 - 215,33 a 234,14	14 - 420,57 a 439,27	26 - 624,24 a 642,75
3 - 232,28 a 251,09	15 - 437,85 a 456,52	27 - 641,18 a 659,61
4 - 249,68 a 268,09	16 - 454,87 a 473,52	28 - 657,75 a 676,15
5 - 266,76 a 285,56	17 - 471,70 a 490,33	29 - 674,74 a 693,19
6 - 283,77 a 302,54	18 - 488,94 a 507,58	30 - 691,51 a 706,56
7 - 301,22 a 319,92	19 - 505,78 a 524,37	
8 - 318,21 a 336,91	20 - 522,63 a 541,22	
9 - 334,92 a 353,70	21 - 539,87 a 558,43	
10 - 352,52 a 371,27	22 - 556,57 a 575,14	
11 - 369,36 a 388,07	23 - 573,54 a 592,05	
12 - 386,61 a 405,31	24 - 590,65 a 609,17	
Selecione usando: [↑] [↓] [Enter] [C]orreção. [Esc] final de seleção.		[M]enu principal.

**Figura III.26:** Menu utilizado para seleção dos intervalos de comprimento de onda (janelas) que serão monitoradas sequencialmente.

selecionada, mas não se deseja monitorá-la, esta pode ser corrigida apertando a tecla [C]orreção. Com a seleção das janelas e apertando a tecla [ESCAPE], aparece a mensagem "SELEÇÃO CORRETA [S/N]. Apertando a tecla [S], a rede de difração é deslocada até a primeira janela selecionada. Nesta posição, aparece a mensagem "TEMPO DE INTEGRAÇÃO = ", "TEMPO DE PRÉ-AQUECIMENTO = ". Após a seleção do tempo de integração e tempo de pré-aquecimento, aparece a mensagem "SUBTRAIR O SINAL DE FUNDO [S/N]. Pressionando a tecla [S] é realizada uma varredura inicial do sensor antes do acionamento da fonte de

excitação e no mesmo tempo de integração selecionado para leitura do espectro de emissão. Este procedimento permite subtrair o sinal de fundo (“corrente de escuro”) do espectro de emissão. Após esta seleção aparece a mensagem “SELEÇÃO CORRETA [S/N]”. Selecionando a tecla [S] aparece a mensagem “>TEMPO PARA OBTENÇÃO DO ESPECTRO”. Neste período o arco ou a centelha é acionado, durante o tempo de pré-aquecimento e integração (apêndice IX.10, sub-programa readspc). Após o tempo de pré-aquecimento o arranjo linear de fotodiodos é zerado (apêndice IX.10, sub-programa zero) e, imediatamente inicia-se a integração do sinal gerado pela fonte de excitação durante o tempo de integração. No término deste tempo é realizada a leitura das intensidades para os 1024 diodos do sensor (apêndice IX.10, sub-programa readarray). Os dados são apresentados imediatamente em um gráfico, permitindo que o usuário observe o espectro de emissão. Junto a esta apresentação gráfica do espectro, aparecem as mensagens: “[R]epetir espectro, [S]alvar espectro, [C]omprimento de onda, [E]xpandir escala, [V]oltar a rede para 200 nm, [P]róxima janela, [I]mprimir, [O]bservar espectros”. Estes itens permitem repetir o processo de obtenção do espectro, salvar o espectro em um determinado arquivo, observar o comprimento de onda através de um cursor gráfico que se desloca pelos 1024 diodos do espectro imprimindo na tela do microcomputador o comprimento de onda, número do diodo e sua intensidade, expandir as escalas do gráfico para observar um determinado intervalo de comprimento de onda, voltar a rede de difração para a posição de 200 nm, mover a rede de difração para a próxima janela selecionada, imprimir o gráfico que está na tela ou observar os espectros já salvos anteriormente.

Quando selecionado o item “[S]alvar espectros” aparece a mensagem “NOME DO ARQUIVO = , CONCENTRAÇÃO = e TÉCNICA =”. Estes itens quando concluídos e pressionando a tecla [ENTER], salva estes dados juntamente com a data e o espectro de emissão contido na janela. O espectro de emissão é salvo no modo binário (e não em ASCII), de modo a reduzir o espaço por ele ocupado em disco rígido. O item “[O]bservar espectro” permite a observação dos espectros já salvos anteriormente, da mesma forma como se estivesse sendo utilizado o item três do Menu 1. Esta estratégia foi adotada para permitir a manipulação e tratamento dos espectros já salvos em um determinado arquivo, sem o movimento da rede de difração.

Quando se seleciona a terceira opção do Menu 1 (item “OBSERVAÇÃO GRÁFICA), aparece um Menu na tela do microcomputador que contém o nome de todos os espectros salvos em um determinado arquivo, juntamente com a concentração, técnica e data, como mostrado na figura III.27. Este arquivo pode conter até 450 espectros, onde cada página (figura III.27) contém vinte nomes de espectros que podem ser observadas na ordem crescente ou decrescente apertando a tecla [PgUp] ou [PgDn], respectivamente. O usuário pode selecionar os espectros utilizando a seta (↑) e para baixo (↓) e, pressionando a tecla [ENTER] mudando, assim, a cor, na tela, do espectro selecionado. Se o usuário desejar pode sobrepor até 10 espectros em um mesmo gráfico. Apertando a tecla [ESCAPE] é feita a observação da sobreposição dos espectros selecionados. Neste Menu também aparece o item “[E]spectros para média” e pressionando a tecla [E] aparece a mensagem “SELECIONE ARQUIVOS PARA MÉDIA”. Este item serve para a seleção de até 10 espectros obtidos na mesma janela e de mesma concentração ou

Nº do arquivo	Nome	Concentração	Técnica	Data
1	Liga 1	0,230%	Centelha DC	15/09/95
2	Liga 1	0,230%	Centelha DC	15/09/95
3	Liga 1	0,230%	Centelha DC	15/09/95
4	Liga 2	0,410%	Centelha DC	15/09/95
5	Liga 2	0,410%	Centelha DC	15/09/95
6	Liga 2	0,410%	Centelha DC	15/09/95
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
19	Liga 6	0,918%	Centelha DC	15/09/95
20	Liga 6	0,918%	Centelha DC	15/09/95
<b>Selecione Usando [↑] [↓] [Enter]</b> <b>Selecione Pag. [PgUp] [PgDn]</b> <b>[S]elecione pag. [C]orreção.</b> <b>[E]spectros para média.</b>  <b>[Esc] para final de seleção.</b>			<b>Nº de Arquivos selecionados: 3</b>  <b>Página: 01</b>  <b>[M]enu principal.</b>	

**Figura III.27:** Menu utilizado na seleção dos espectros salvos em um determinado arquivo.

porcentagem, que vão ser utilizados para se obter um único espectro, que representa a média dos espectros selecionados, melhorando, assim, a razão de sinal-ruído. O usuário pode também selecionar um conjunto de até 10 espectros, sendo que cada elemento deste conjunto de espectros contenha no máximo 10 espectros obtidos com mesma concentração ou porcentagem. Após a seleção do conjunto de espectros e, apertando a tecla [ESCAPE] aparece o gráfico contendo os espectros, sendo que

cada um é referente a média dos espectros de mesma concentração ou porcentagem. Isto é feito para facilitar a seleção das linhas de emissão, sendo que suas áreas calculadas serão utilizadas para a construção de curvas de calibração.

Na observação gráfica da sobreposição de vários espectros ou da média dos espectros, aparecem as mensagens: “[C]omprimento de onda, [I]mpressão de espectro, [E]xpandir escala, [S]elecionar outros espectros, [M]enu principal. Estes itens já foram discutidos anteriormente, no procedimento de obtenção dos espectros. Apenas, neste caso, se a observação está sendo feita no momento de obtenção dos espectros em uma determinada janela, a última mensagem passa a ser “[R]etornar para a janela.

Quando selecionado o item “[C]omprimento de onda”, aparece a mensagem impressa na tela “SELECIONE A LINHA DE EMISSÃO DO ELEMENTO USANDO [ENTER] E PRESSIONE [F] NO FINAL. Com esta seleção aparece uma outra mensagem “SELECIONE A LINHA DE EMISSÃO DO PADRÃO INTERNO USANDO [ENTER] E PRESSIONE [F] NO FINAL. Se for selecionado [F] novamente o padrão interno não precisa ser selecionado. O usuário, inicialmente observa através do cursor gráfico a intensidade dos diodos presentes na linha de base próximos a linha de emissão a ser selecionada. Desta forma, sabe-se quais os diodos que começam e terminam a linha de emissão e apresentam a menor intensidade. O mesmo procedimento é realizado com a linha do padrão interno. Com o conhecimento desses diodos, posiciona-se o cursor gráfico no diodo anterior de menor intensidade que marca o início da linha de emissão desejada e pressiona a tecla [ENTER] sucessivas vezes até o diodo posterior de menor intensidade. Esta operação muda a cor na qual se apresenta na tela a linha de emissão. Com a seleção da linha de

emissão do elemento presente na amostra e/ou do padrão interno e pressionando a tecla [F] aparecem os itens “[C]orreção, [G]ráfico da curva de calibração, [E]statística”. Estes itens permitem realizar uma nova escolha da linha de emissão, montar o gráfico da curva analítica, mostrar as áreas calculadas da linha de emissão da amostra, do padrão interno e também a razão entre essas áreas que são utilizadas para a construção da curva analítica.

O item “[G]ráfico da curva analítica” quando selecionado permite a montagem da curva analítica, somente se estiverem sobrepostos no gráfico pelo menos três espectros ou formado por três espectros referentes a médias, sendo que estes devem ter concentrações ou porcentagens diferentes. Caso estes parâmetros não forem seguidos, aparece por um instante na tela a mensagem “>ERRO, NÃO É POSSÍVEL FAZER O GRÁFICO”. Quando seguido os passos anteriores, a curva analítica é montada pela razão das áreas calculadas ou somente pela área calculada para o elemento da amostra em função da concentração ou porcentagem, e junto a este gráfico aparecem os coeficientes angulares, lineares e de correlação.

O item [E]statística” quando selecionado mostra na tela os valores das áreas calculadas para a linha de emissão da amostra, do padrão interno e a razão entre estas áreas. Se os espectros sobrepostos forem referentes à mesma concentração ou porcentagem, aparece a média da razão das áreas, desvio padrão e desvio padrão relativo. Estes últimos dados servem para verificar a reprodutibilidade da obtenção desses espectros.

O cálculo da área de cada linha de emissão é feita pela somatória (integral) dos diodos selecionados de cada linha individualmente, após a subtração da

intensidade de cada um desses diodos da intensidade média do diodos iniciais e finais de menor intensidade que compõe cada linha.

O quarto item do Menu 1 (item "ANÁLISE EM FLUXO"), quando selecionado, permite que o usuário trabalhe com o sistema de fluxo monossegmentado para introdução de amostras líquidas na fonte de excitação. O procedimento de obtenção dos espectros é o mesmo discutido anteriormente, apenas quando a rede é posicionada em uma determinada janela, o usuário seleciona o tempo de chegada da amostra na fonte de excitação e também o tempo de limpeza do eletrodo de grafite. O tempo de limpeza do eletrodo de grafite é selecionado a cada nova janela a ser monitorada, pois pode variar dependendo da volatilidade do elemento a ser determinado. Estes dados são armazenados e serão utilizados para todas as determinações subsequentes.

O desenvolvimento do programa teve como objetivo a obtenção de alta flexibilidade e facilidade de interação com o usuário, deixando que este possa tomar as decisões e efetuar as avaliações necessárias.

## **IV - Avaliação do Espectrógrafo Automatizado em Análise Qualitativa e Quantitativa.**

### **IV.1 - Avaliação do Instrumento em Análise Qualitativa.**

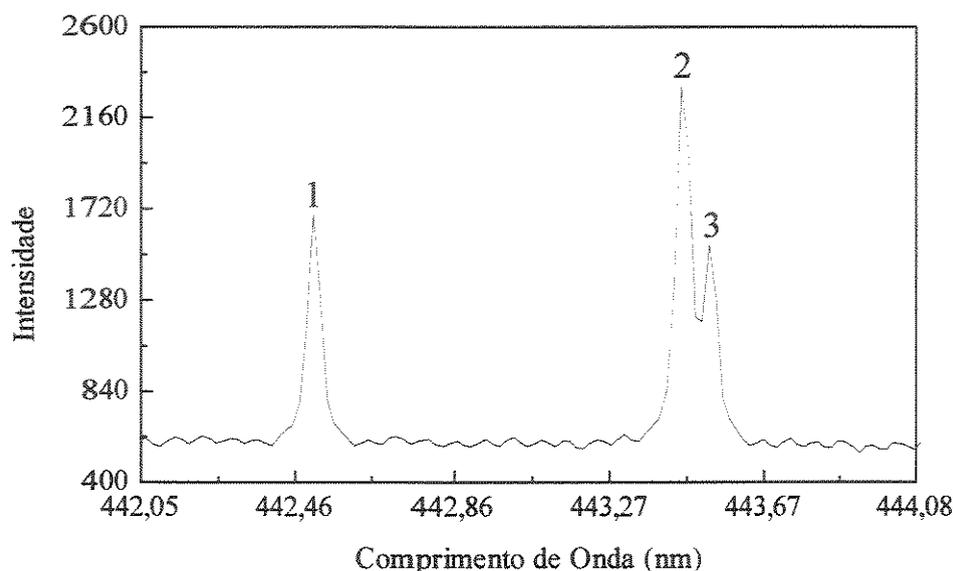
O desempenho de um espectrógrafo para efetuar uma análise qualitativa é baseado essencialmente na precisão e na reprodutibilidade de localização do



comprimento de onda das linhas de emissão dos elementos, bem como em sua resolução espectral. A sensibilidade obtida com o arranjo linear de fotodiodos pode, obviamente, ser importante na determinação de espécies presentes em baixos teores em uma amostra.

A precisão na localização do comprimento de onda foi inferida observando-se linhas de emissão características e bem resolvidas de elementos que aparecem em 10 janelas espalhadas entre o intervalo de comprimento de onda completo que apresenta-se disponível no instrumento. As dez medidas de comprimento de onda tomadas no máximo de intensidade das linhas de emissão, foram realizadas para estimar o desvio padrão de posicionamento. A rede de difração para cada medida, era movimentada do ponto inicial enviando um número de passos adequado ao motor, de modo a alcançar diretamente a janela desejada. Cinco pontos foram coletados neste caminho. Os outros cinco foram obtidos movendo a rede de difração entre várias janelas selecionadas e parando em cada uma para obter os espectros. Este último procedimento é utilizado para obter o espectro de modo sequencial nas diversas janelas selecionadas. A equação de calibração foi usada para se encontrar o comprimento de onda de máxima intensidade de emissão. O desvio padrão médio encontrado foi de  $\pm 0,036$  nm ( $n = 10$ ), demonstrando que o sistema de movimento da rede de difração pode reproduzir a posição do comprimento de onda com um erro de  $\pm 2$  fotodiodos. Este procedimento foi realizado durante várias semanas consecutivas, demonstrando que o sistema não altera o desvio padrão médio ( $\pm 0,036$  nm) de posicionamento da rede.

A resolução espectral do instrumento foi observada em diversas janelas através de pares de linhas de emissão, nos quais a distância em comprimento de onda estava próxima a resolução ideal do instrumento. A resolução ideal foi inferida multiplicando a largura do fotodiodo (0,025 mm) pela dispersão linear recíproca do monocromador ( $0,730 \text{ nm}\cdot\text{mm}^{-1}$ ), tendo como base a óptica do instrumento e as condições padrões (caminho óptico de 2,075 m e rede de difração de 651 linhas. $\text{mm}^{-1}$ ). Esta resolução ideal, que é igual a 0,018 nm, é melhor que a resolução real do instrumento. Como já discutido anteriormente (página 22), o perfil de resposta de um arranjo de diodos é trapezoidal e não retangular, proporcionando uma sobreposição parcial de informações espectrais, a resolução real de um instrumento que emprega como detector o arranjo linear de fotodiodos, torna-se pior por aproximadamente um fator de 2,0 (ou 2,5) (26, 37). A figura IV.1 mostra o espectro de emissão do cálcio, contendo duas linhas de emissão em 443,496 e 443,569 nm apresentando uma diferença de 0,073 nm, que pode ser utilizada para observar a resolução real do instrumento. Tomando como base a observação das linhas de emissão de cálcio e, também, que a resolução ideal é piorada por fator 2,5 ( $0,018 \text{ nm} \times 2,5$ ), a conclusão final em relação a resolução espectral é que para o melhor caso de intensidade entre duas linhas de emissão a resolução real poderá chegar a 0,05 nm. A resolução do instrumento pode ser melhorada, obviamente, utilizando-se recursos instrumentais que aumentem a dispersão linear recíproca como uma rede de difração com maior densidade de linhas, duplo caminho óptico (disponível no instrumento) e/ou obtendo-se o espectro na segunda ordem da rede (51).



**Figura IV.1:** Espectro de emissão com escalas ampliadas obtido na décima-quinta janela com o elemento cálcio, mostrando a resolução obtida com o espectrógrafo automatizado. Linhas de emissão: (1) - 442,544 nm (diodo 254); (2) - 443,496 (diodo 306) e (3) - 443,569 (diodo 310).

A sensibilidade do instrumento automatizado foi avaliada utilizando-se aços certificados (Bureau of Analysed Samples, Ltd. Newham Hall, Middlesbrough, England. Spectroscopic Standards N<sup>o</sup> SS461-468. Austenitic Stainless Steels), para os quais a composição é mostrada na tabela IV.1. Amostras destes aços foram posicionados diretamente na fonte de excitação em um suporte metálico construído neste laboratório (figura IV.2) e estudadas as melhores condições de excitação. O suporte metálico foi construído de modo a possibilitar o acoplamento direto de amostras metálicas na fonte de excitação, pois dependendo da dimensão da amostra esta não pode ser presa diretamente no suporte convencional. As figuras

**Tabela IV.1:** Composição das ligas metálicas "Bureau of Analysed Samples, Ltd. Newham Hall, Middlesbrough, England. Spectroscopic Standards N° SS461-468. Austenitic Stainless Steels", utilizadas na avaliação do instrumento.

N° da Liga Elemento (%)	SS461	SS462	SS463	SS464	SS465	SS466	SS467	SS468
C	0.082	0.092	0.088	0.100	0.073	0.074	0.069	0.152
Si	0.44	0.46	0.51	0.64	0.59	0.50	0.45	1.14
Mn	0.64	0.74	0.77	0.77	0.90	0.66	0.68	1.47
P	0.013	0.010	0.015	0.016	0.011	0.020	0.015	0.016
S	0.017	0.018	0.017	0.010	0.016	0.021	0.019	0.026
Cr	15.2	12.3	18.3	25.7	18.0	17.6	18.0	18.7
Mo	----	----	----	----	----	2,21	----	----
Ni	6.16	12.5	9.65	20.7	9.00	8.70	8.95	8.85
As	0.011	0.007	----	0.003	----	0.010	----	----
Co	----	----	----	0.054	0.022	----	----	0.034
Cu	----	----	----	----	0,030	----	----	----
Nb	----	----	----	----	----	0,05	1,06	----
Pb	0.0007	0.0005	----	0.0005	----	0,0014	----	----
Sn	----	----	----	----	----	0,006	----	----
Ti	----	----	----	----	0,30	----	----	----
V	----	----	----	----	0,04	----	----	----
Ta	----	----	----	----	----	<0.001	0.0018	----

IV.3a e IV.3b mostram os espectros dos aços SS465 e SS466, os quais permitiram estimar a sensibilidade. Estes espectros foram obtidos empregando-se um arco de corrente contínua (10 A) e com um tempo de integração de 15 s, abertura de fenda de 150  $\mu\text{m}$ , e o contra-eletrodo de grafite com ângulo de cone igual a  $60^\circ$  a uma distância de 3,0 mm da superfície do aço. Verifica-se que nestes espectros é possível localizar facilmente as linhas de emissão características do Sn e Cu, que estão presentes nas amostras em concentrações tais como 0,006% e 0,03%, respectivamente.

A figura IV.4 mostra o espectro obtido na janela 9 com o aço certificado SS462, obtido nas mesmas condições anteriores, apenas utilizando tempo de integração da ordem de 5 s e abertura da fenda de entrada de 50  $\mu\text{m}$ . Verifica-se que mesmo em matriz tão complexa como a de um aço, é possível identificar todas as linhas de emissão que estão presentes utilizando-se os valores tabelados de comprimento de onda (67-70). A avaliação que nesta liga havia níquel, pode ser feita observando-se somente esta janela, onde se encontram quatro linhas de níquel consideradas como linhas últimas ou persistentes (1, 2). As intensidades das linhas de emissão dos elementos presentes no espectro seguem a mesma razão de intensidade que as tabeladas utilizando-se filme fotográfico (1-3).

Além da avaliação qualitativa utilizando ligas metálicas, foi também realizada a análise de uma amostra de lama coletada na cidade de Peruíbe - SP. Esta amostra foi seca ao ar por um período de dois dias e em seguida triturada em um almofariz de ágata. Uma massa de 50 mg foi adicionada na cavidade (3,0 mm de profundidade por 4,0 mm de largura) de um eletrodo de grafite e prensada com bastão de vidro.

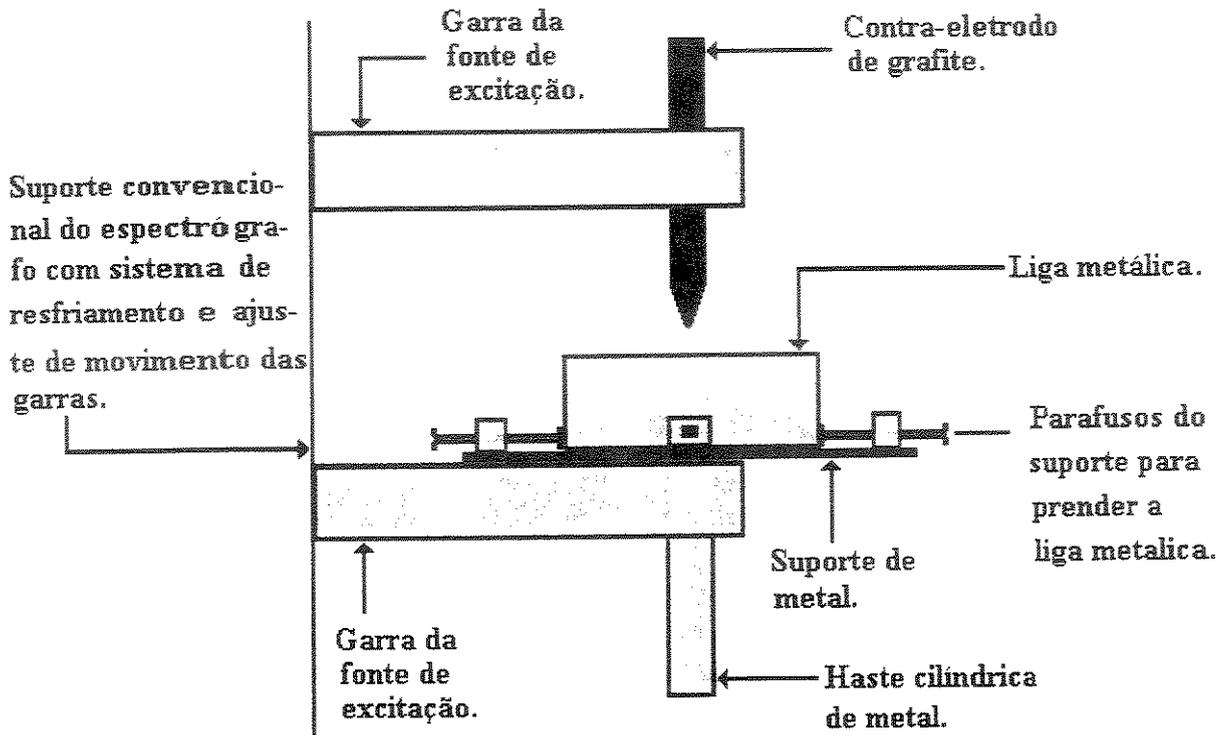
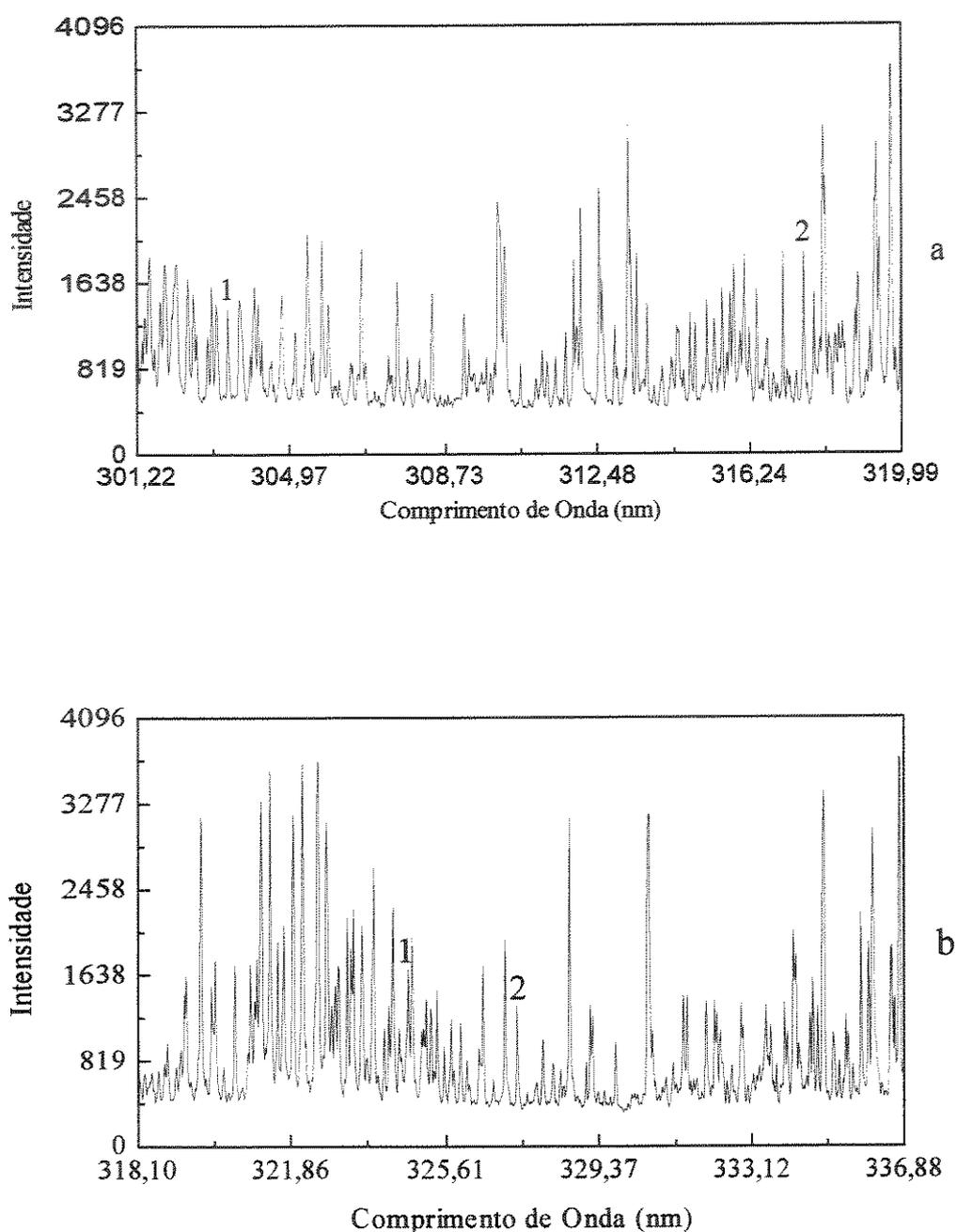
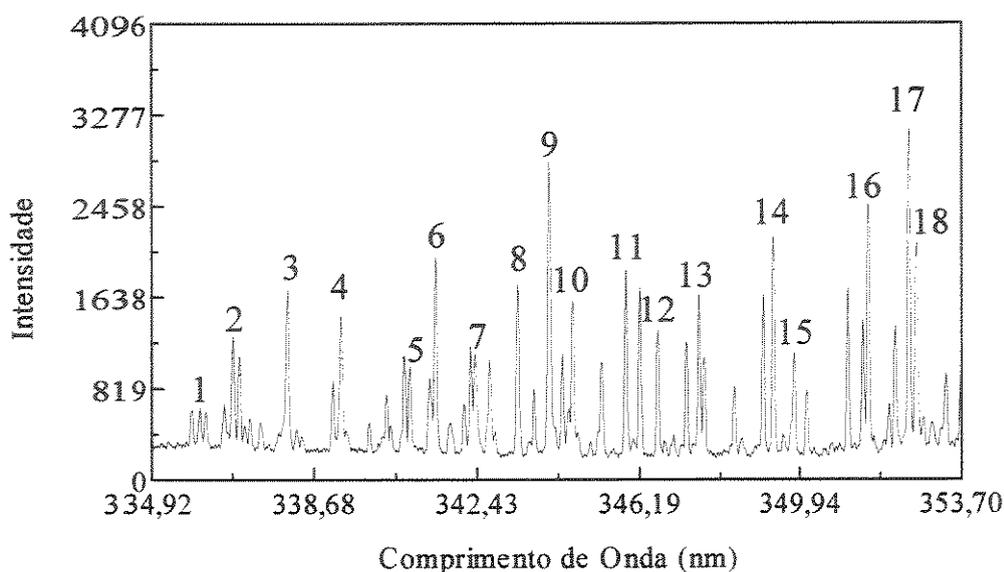


Figura IV.2: Suporte metálico construído para acoplar amostras metálicas na fonte de excitação do espectrógrafo.



**Figura IV.3:** Espectros de emissão obtidos com amostras de aço para verificar a sensibilidade do espectrógrafo automatizado. a, (1)-303,41 nm e (2)-317,50 nm são as linhas de emissão características para o Sn presente na amostra de aço SS466 a 0,006%. b, (1)-324,75 nm e (2)-327,40 nm linhas de emissão características para Cu presente na amostra de aço SS465 a 0,03%.



**Figura IV.4:** Espectro obtido na nona janela e com a amostra de aço SS462. Os elementos presentes e suas respectivas linhas de emissão são: (1)-336,05, (4)-340,87 nm para o Cr; (2)-336,82, (9)- 344,06, (12)-346,59, (13)-347,55, (15)-349,78, (18)-352,62 nm para o Fe; (3)-338,06, (4)-339,30, **(6)-341,48**, (7)-342,37, (8)-343,36, (10)-344,63, (11)-345,85, **(14)-349,29**, **(16)-351,51**, **(17)-352,45** nm para o Ni. Os comprimentos de onda em negrito são referentes as linhas de emissão mais sensíveis para o Ni.

A melhor condição de excitação foi obtida com um arco de corrente contínua (10 A), abertura da fenda de entrada de 60  $\mu\text{m}$ , 2 mm entre a superfície da amostra e o contra-eletrodo, que apresentava-se com um ângulo de cone de 60°. O tempo de integração variou de 10 s a 15 s, conforme a concentração do elemento presente na amostra e a região de comprimento de onda monitorada. O tempo de integração mínimo de 10 s foi utilizado após ter-se observado que praticamente toda a amostra contida na cavidade do eletrodo de grafite tinha sido volatilizada, garantindo, deste modo, a determinação de elementos menos voláteis (1, 2). Um eletrodo de grafite

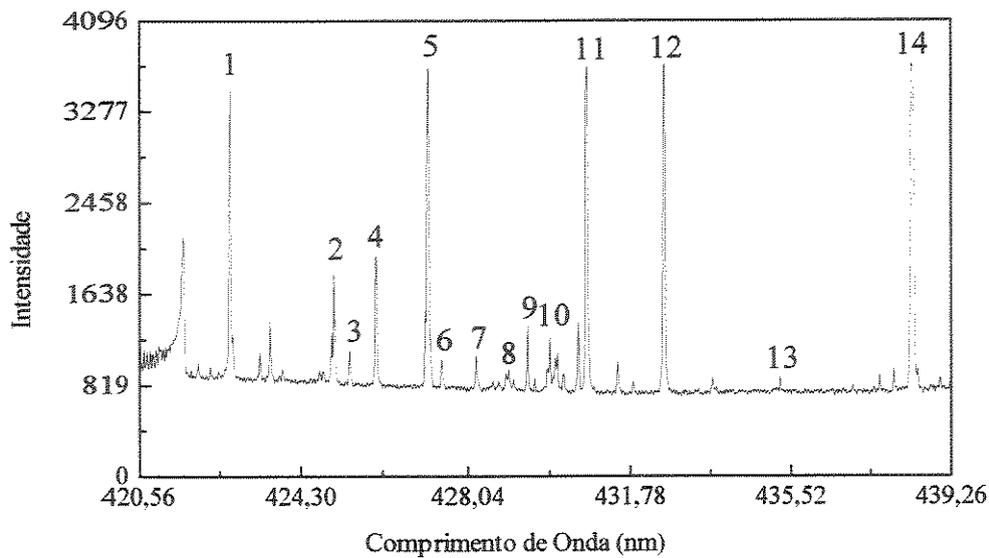
contendo 50 mg de amostra foi utilizado a cada processo de excitação. Este procedimento foi realizado para evitar que o resíduo do material que permanece no eletrodo, não influenciasse na intensidade dos elementos em uma próxima determinação. Cada elemento da amostra foi identificado através de duas ou três linhas de emissão mais intensas consideradas como últimas ou persistentes (1, 2). Os elementos encontrados na amostra de lama são apresentados na tabela IV.2, juntamente com os seus respectivos comprimentos de onda.

Um outro procedimento utilizado para confirmar se o elemento realmente estava presente na amostra, foi a obtenção do espectro da amostra e em seguida de um elemento puro. Sobrepondo os espectros, se as linhas de emissão coincidirem, confirma-se a existência do elemento. Este mesmo procedimento é utilizado na análise qualitativa pelo método espectrográfico convencional (1).

A figura IV.5 mostra um espectro obtido com a amostra de lama, onde se verifica que uma única janela espectral pode dar informações com relação a diversos elementos presentes na amostra e também (baseando-se nas intensidades relativas das linhas de emissão) sobre os maiores e menores componentes presentes na amostra.

**Tabela IV.2:** Elementos determinados e seus respectivos comprimentos de onda na análise qualitativa com a amostra de lama coletada na cidade de Peruíbe - SP.

Janela	Elemento	Comprimentos de Onda (nm)
4	Manganês	1 - 257,610; 2 - 259,373 e 3 - 260,568
	Silício	1 - 250,690; 2 - 251,433; 3 - 251,612; 4 - 251,921; 5 - 252,412 e 6 - 252,852
10	Titânio	1 - 363,546; 2 - 364,267; 3 - 365,349 e 4 - 368,520
12	Cálcio	1 - 393,367 e 2 - 396,847
	Alumínio	1 - 394,403 e 2 - 396,153
14	Crômio	1 - 425,435, 2 - 427,480 e 3 - 428,972
19	Manganês	1 - 516,707; 2 - 517,270 e 3 - 518,316
23	Sódio	1 - 588,995 e 2 - 576,301



**Figura IV.5:** Espectro obtido na janela quatorze com a amostra de lama. Os elementos presentes e suas respectivas linhas de emissão são: (1)-422,67 nm para o Ca; (2)-405,08, (4)-426,05, (5)-427,18, (7)-428,24, (9)-429,41, (11)-430,79, (12)-432,58, (13)-435,27 e (14)-438,36 nm para o Fe; (3)-425,44, (6)-427,48 e (8)-428,97 nm para o Cr; (10)-430,59 para Ti.

## IV.2 - Avaliação do Instrumento em Análise Quantitativa.

No espectrógrafo automatizado, as intensidades das linhas de emissão apresentam-se disponíveis instantaneamente e podem ser tratadas para efetuar a avaliação quantitativa de um elemento. O processo usual requer o uso de uma linha de emissão de um padrão interno (1, 72-75) para corrigir mudanças na fonte de excitação e condições de excitação da amostra como a distância entre os eletrodos. Os padrões de referência interna presentes em uma amostra ou adicionados quando

se trabalha com soluções, podem ser facilmente encontrados, uma vez que uma janela relativamente larga (18,7 nm) é observada de uma só vez.

#### **IV.2.1 - Determinação de Ligas Metálicas.**

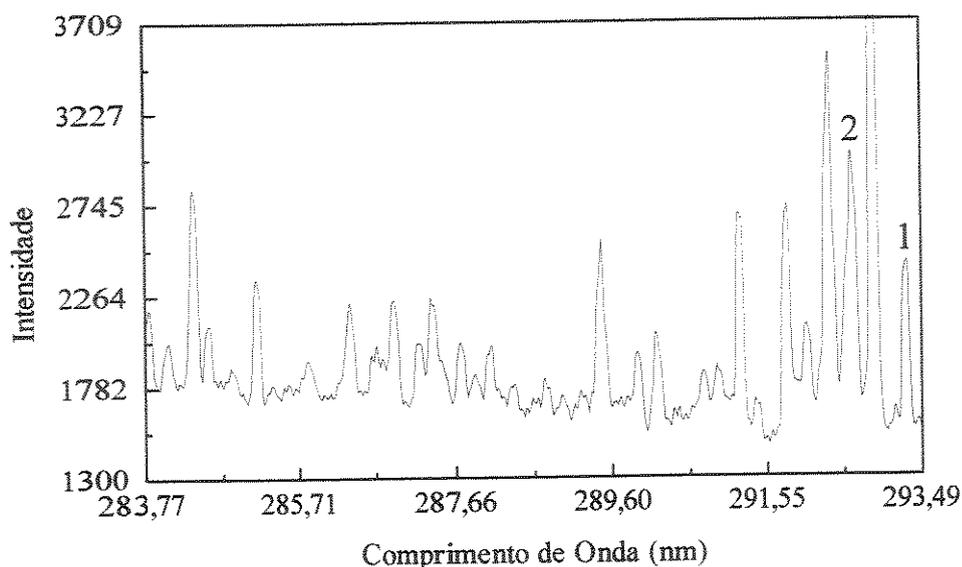
O desempenho do instrumento na determinação quantitativa foi avaliado através da determinação de manganês em seis amostras de aços (tabela IV.3), as quais foram fornecidas pela siderúrgica USIMINAS-MG. A linha de emissão do manganês em 293,31 nm foi selecionada para a análise empregando-se a linha do ferro a 292,66 nm como padrão interno. Estas linhas têm sido indicadas para determinação de manganês em aços (53). O ferro pode ser empregado como referência interna nas amostras de aço, devido a sua concentração variar somente de 97,6 a 98,3%. A razão de intensidade integrada (razão de área) ao redor do máximo de intensidade da linha de emissão do manganês (293,31 nm) em relação a linha de emissão do ferro (292,66 nm) também integrada, foi utilizada para a construção da curva analítica. As amostras de aço foram acopladas no suporte de amostras metálicas (figura IV.2) e submetidas para excitação em uma centelha de corrente contínua ( $0 \mu\text{H}$ ,  $40\mu\text{F}$ ,  $2\Omega$ ), empregando fenda de  $100 \mu\text{m}$ , 2 mm de distância entre a superfície do aço e o contra-eletrodo e tempo de pré-aquecimento e integração ambos iguais a 10 s. Estas condições foram determinadas utilizando inicialmente a amostra de aço contendo 0,918% de manganês, de modo a se obter a melhor intensidade para a análise, reprodutibilidade nas determinações e

**Tabela IV.3:** Composição dos aços padrões secundários certificados fornecidos pela siderúrgica USIMINAS-MG e, utilizados na determinação quantitativa de manganês.

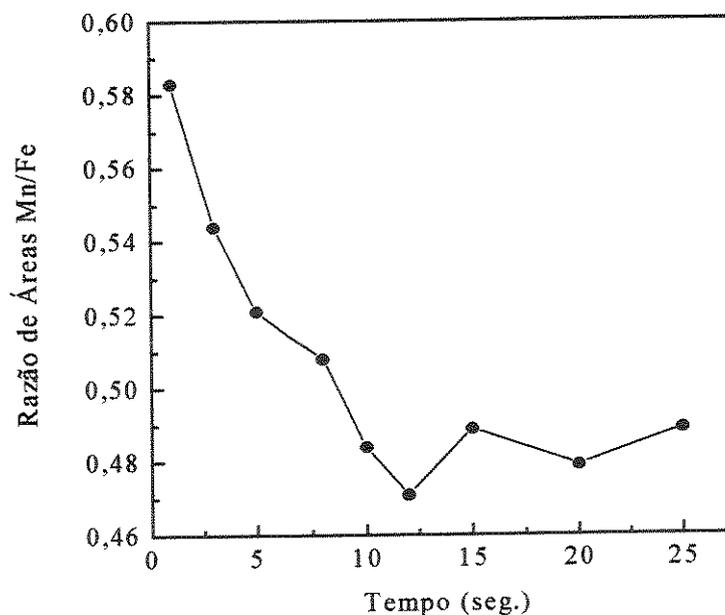
<b>Amostra</b>	<b>BM0011-1</b>	<b>BM0011-2</b>	<b>BM0011-3</b>	<b>BM0011-4</b>	<b>BM0011-5</b>	<b>BM0011-6</b>
<b>Elemento (%)</b>						
<b>C</b>	0,0290	0,0703	0,0711	0,0699	0,0765	0,1412
<b>Si</b>	0,001	0,002	0,005	0,002	0,006	0,007
<b>Mn</b>	<b>0,230</b>	<b>0,410</b>	<b>0,531</b>	<b>0,570</b>	<b>0,610</b>	<b>0,918</b>
<b>P</b>	0,0141	0,0118	0,0146	0,0116	0,0105	0,0135
<b>S</b>	1,865	1,326	1,583	0,998	0,740	1,018
<b>Al<sub>sol.</sub></b>	0,024	0,035	0,043	0,022	0,062	0,059
<b>Al<sub>Total</sub></b>	0,0383	0,0461	0,058	0,0277	0,0731	0,0714
<b>Cu</b>	0,007	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009
<b>Nb</b>	0,001	0,001	0,013	0,022	0,024	0,001
<b>V</b>	-----	-----	-----	-----	0,001	0,001
<b>Ti</b>	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
<b>Cr</b>	0,022	0,025	0,024	0,021	0,023	0,025
<b>Ni</b>	0,016	0,018	0,017	0,018	0,018	0,019
<b>Mo</b>	0,005	0,007	0,009	0,009	0,01	0,013
<b>Fe</b>	97,7	98,0	97,6	98,2	98,3	97,7

também para que a linha do padrão interno estivesse dentro da faixa de leitura do instrumento, como mostrado na figura IV.6.

A determinação do tempo de pré-aquecimento e integração normalmente é realizada pela construção gráfica ("Burn-off" ou "Sparking-off curve") da razão de intensidade de enegrecimento no filme fotográfico das linhas de emissão do elemento a ser determinado e do padrão interno, em função do aumento do tempo de integração (1). Para determinar o tempo de pré-aquecimento e integração foi realizada a construção gráfica (figura IV.7), da razão de áreas do Mn/Fe (razão das intensidades integradas do Mn/Fe) em função do aumento do tempo de integração. O gráfico mostrado na figura IV.7 foi obtido de modo sequencial, ou seja, a fonte de excitação foi acionada para cada intervalo de tempo de integração. Por exemplo, a fonte de excitação foi acionada no intervalo de tempo de integração de 0 a 1 s, 0 a 3 s, 0 a 5 s até 0 a 25 s, sendo que em cada um foi obtido o espectro de emissão e determinado a razão de áreas Mn/Fe. Para obter pontos mais representativos foram realizadas as médias de quatro determinações da razão de áreas Mn/Fe e em cada intervalo de tempo de integração. A figura IV.7 mostra que para tempo de integração maiores que 10 segundos, a razão de áreas se mantém praticamente constante. Sendo, assim, selecionado como tempo de pré-aquecimento de 10 s e integração também de 10 s. Nestas condições observou boa intensidade e reprodutibilidade para se efetuar a análise. Estes valores estão dentro do esperado, pois a melhor reprodutibilidade nas determinações é obtida em regiões onde se tem uma razão constante entre as áreas (estado estacionário). Isto indica que o elemento a ser determinado e também o padrão interno foram convenientemente excitados. A exposição e aquisição do espectro pelo sensor (tempo de integração) deve começar



**Figura IV.6:** Espectro de emissão obtido na sexta janela com a concentração de manganês de 0,918%. Linhas de emissão: 1 - Manganês, 293,31 nm; 2 - Ferro, 292,66 nm.



**Figura IV.7:** Gráfico da média da razão das áreas Mn/Fe (n = 4) em função do tempo de integração, utilizado para determinar o tempo inicial de pré-aquecimento e integração. Concentração de Mn e Fe de 0,918% e 97,7%, respectivamente.

a partir do ponto onde se inicia o estado estacionário. Deste modo, deve-se realizar um tempo de pré-aquecimento para que a descarga da centelha se estabilize (efeito "Sparking-off") e a superfície do material analisado seja amostrada adequadamente, proporcionando uma excitação reproduzível tanto para o elemento a ser determinado como para o padrão interno (1, 2, 54).

A tabela IV.4 mostra o valor para a razão de áreas e seu desvio padrão estimado para quatro determinações de cada amostra. Uma curva analítica linear foi obtida e a equação que melhor se ajustou foi:

$$R_{Mn/Fe} = -0,007 (\pm 0,009) + 0,54 (\pm 0,02) \times C_{Mn} \quad (r = 0,9982)$$

Onde:  $R_{Mn/Fe}$  é a razão de áreas para o Mn e Fe e  $C_{Mn}$  é a concentração de Mn no aço expressa em porcentagem (m/m).

Construindo-se a curva analítica com a intensidade integrada (área) para o Mn (Tabela IV.4), sem levar em consideração nos cálculos o Fe como padrão de referência interno, esta passa a ter um coeficiente de correlação de 0,9902. O desvio padrão relativo das intensidades integradas (áreas) para o Mn, também, varia no intervalo de  $\pm 9,0\%$  a  $\pm 14,4\%$ . Isto demonstra a importância do uso de um padrão interno em uma análise quantitativa, o qual proporciona resultados mais precisos, melhorando a linearidade da curva analítica.

A determinação de manganês foi realizada durante seis semanas consecutivas demonstrando em todos os casos um coeficiente de correlação superior a 0,996. Isto possibilitou observar que uma vez ajustadas as condições instrumentais em uma

**Tabela IV.4:** Resultados experimentais obtidos para a determinação de Mn em amostras de aço. A razão de áreas foi calculada utilizando a intensidade integrada em 293,31 nm (diodos 517 a 526) para o Mn e 292,66 nm (diodos 476 a 493) para o Fe.

Concentração de Mn (% m/m)	Intensidade Integrada (Área) para o Mn	Intensidade Integrada (Área) para o Fe	Razão de Áreas Mn/Fe	Média da Razão de Áreas $\pm$ Desvio Padrão
0,230	1042	9505	0,110	0,106 ( $\pm$ 0,004)
	1055	9673	0,109	
	871	8651	0,101	
	936	9394	0,103	
0,410	1826	8436	0,216	0,224 ( $\pm$ 0,012)
	2308	9622	0,240	
	1888	8874	0,213	
	2394	10566	0,227	
0,531	2899	10147	0,286	0,284 ( $\pm$ 0,010)
	2271	8380	0,271	
	2729	9645	0,283	
	2141	7280	0,294	
0,570	2703	9003	0,300	0,302 ( $\pm$ 0,015)
	2344	7934	0,295	
	2168	7153	0,303	
	2459	7922	0,328	
0,610	2926	8824	0,332	0,321 ( $\pm$ 0,013)
	2668	8354	0,319	
	2422	8002	0,303	
	2937	8947	0,328	
0,918	3486	7261	0,480	0,482 ( $\pm$ 0,009)
	3947	8381	0,471	
	4448	9015	0,493	
	4591	9512	0,483	

análise, esta pode ser utilizada por longos períodos sem a necessidade de novos ajustes.

#### IV.2.2 - Empregando a Técnica de Disco Rotatório.

A técnica conhecida como disco rotatório é a mais frequentemente empregada para introduzir amostras líquidas na fonte de excitação do espectrógrafo (1, 76-82).

Na avaliação desta técnica junto ao espectrógrafo automatizado foi utilizada a forma de excitação de centelha de corrente contínua (125  $\mu$ H, 15  $\mu$ F, 0  $\Omega$ ) e fenda de entrada de 100  $\mu$ m. O acessório padrão do espectrógrafo Carl Zeiss PGS2 gira um disco de grafite de 3,0 cm de diâmetro a uma rotação constante de 6 ciclos/s. A borda deste disco foi colocada a uma profundidade de 1,5 mm de uma solução contendo Pb preparada em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de ácido nítrico com 1000 mg.L<sup>-1</sup> de K (o preparo das soluções é descrito no capítulo V, pág. 91). Um volume de 400  $\mu$ L de solução foi colocada em uma pequena cápsula de porcelana, como mostrado na figura IV.8. O contra-eletrodo de grafite foi colocado a 3,0 mm da borda do disco e empregado um tempo de pré-aquecimento e integração de 30 e 15 s, respectivamente. As condições de excitação foram obtidas com uma solução contendo 50 mg.L<sup>-1</sup> de chumbo, de modo a se obter a melhor intensidade para a análise e reprodutibilidade nas determinações. Da mesma forma como descrito anteriormente para a determinação de manganês em aços, o tempo de pré-aquecimento e integração foram determinados pela construção da curva ("burn-off")

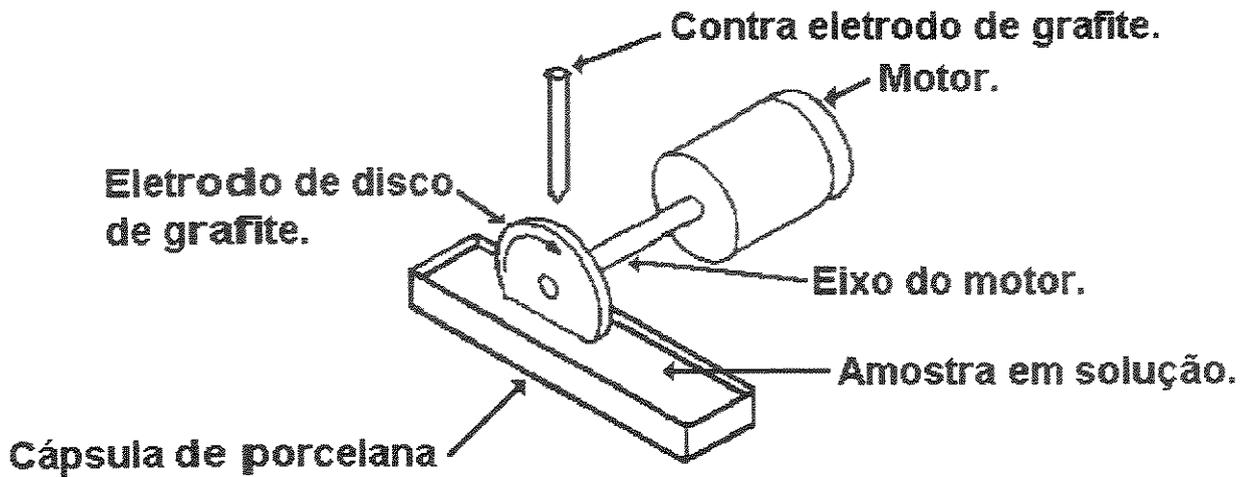


Figura IV.8: Esquema do dispositivo que emprega o eletrodo de disco rotatório para apresentação de amostras líquidas na fonte de excitação do espectrógrafo.

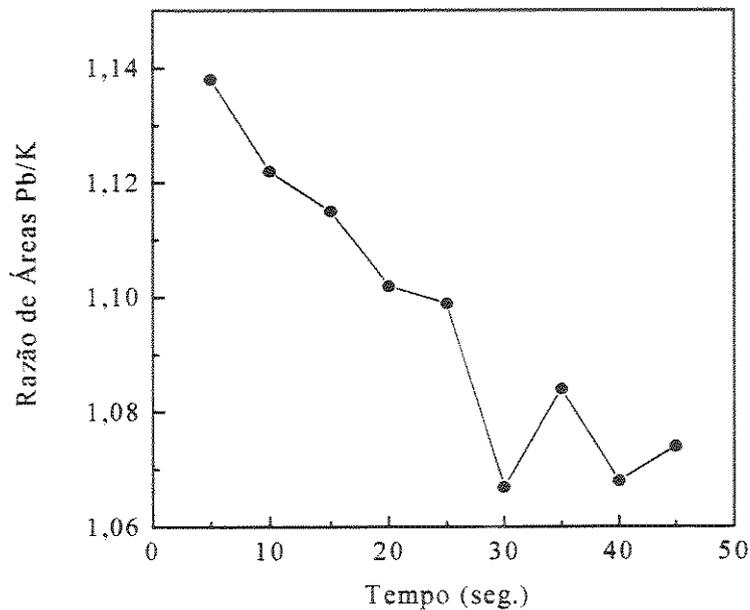


Figura IV.9: Gráfico da média da razão da áreas Pb/K ( $n = 4$ ) em função do tempo de integração, utilizado para determinar o tempo inicial de pré-aquecimento e integração.

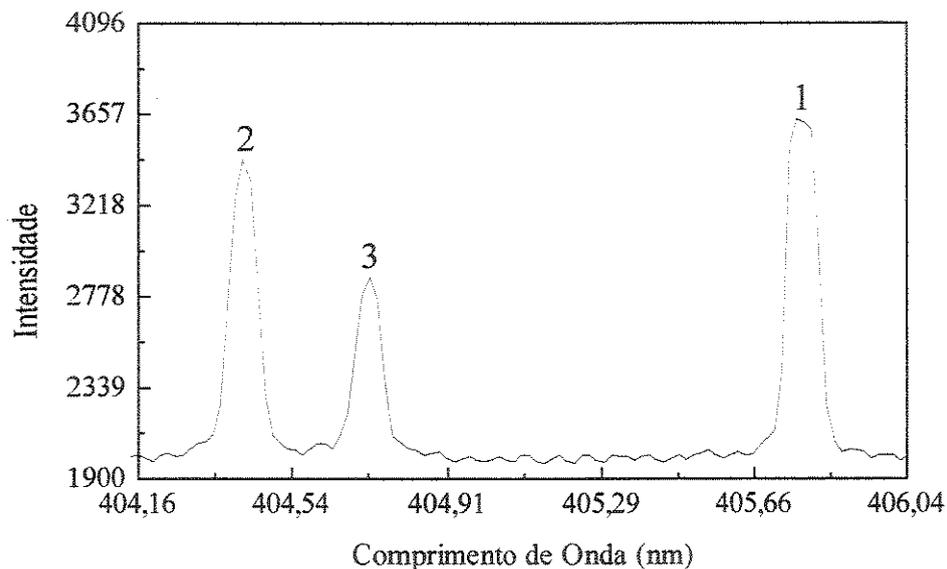
ou "sparking-off curve") da razão de áreas Pb/K em função do tempo de integração, como mostrado na figura IV.9. Verifica-se através da figura IV.9, que para tempo de integração maiores que 30 segundos, a razão de áreas Pb/K se mantém praticamente constante, sendo considerado como o tempo de pré-aquecimento. O uso de tempo de pré-aquecimento menores que 30 segundos, mostrou menor reprodutibilidade nas determinações. Um processo de limpeza foi necessário entre as medidas para permitir a utilização do mesmo disco de grafite para cerca de 30 determinações. Este procedimento foi feito retirando a amostra da barca de combustão e substituindo por uma solução de ácido nítrico  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  aplicando a fonte de excitação por 45 s. A limpeza pode ser comprovada através do desaparecimento da linha de emissão atômica do chumbo (405,78 nm) e do potássio (404,41 nm), as quais são mostradas na figura IV.10. Usualmente, o processo de limpeza era repetido pelo menos duas vezes. O retorno da barca de combustão contendo  $400 \mu\text{L}$  de solução de chumbo foi feito após um tempo de 20 segundos, necessário para esfriar o disco de grafite. A cada quatro determinações era necessária a troca do contra-eletrodo e, também, o ajuste da distância entre o contra-eletrodo e o disco de grafite em 3,0 mm e seu ajuste de foco no alvo contido na fenda de entrada do espectrógrafo.

A razão entre a intensidade integrada (razão de áreas) ao redor do máximo de intensidade sobre a linha de emissão do chumbo (405,78 nm) e a linha do potássio (404,41 nm) também integrada, foi utilizada para construção da curva analítica. A tabela IV.5 mostra o valor para a razão de áreas e seu respectivo desvio padrão estimado para quatro determinações de cada amostra. A curva analítica

mostrou-se com comportamento linear no intervalo de concentração de 3-50 mg·L<sup>-1</sup> de chumbo, sendo descrita pela seguinte equação:

$$R_{Pb/K} = 0,068 (\pm 0,009) + 0,0203 (\pm 0,0003) \times C_{Pb} \quad (r = 0,9994)$$

Onde:  $R_{Pb/K}$  é a razão de áreas para o Pb e K, e  $C_{Pb}$  é a concentração de Pb expressa em mg·L<sup>-1</sup>. A sensibilidade e a faixa de concentração obtida para o chumbo que é da ordem de 3-50 mg·L<sup>-1</sup>, pode ser comparada com os métodos espectrográficos convencionais que utilizam a técnica de disco rotatório (78).



**Figura IV.10:** Espectro de emissão com escala de comprimento de onda ampliado obtido na décima-terceira janela com a solução de 50 mg·L<sup>-1</sup> de chumbo contendo 1000 mg·L<sup>-1</sup> de potássio. Linha de emissão: 1 - Chumbo, 405,78 nm; 2 - Potássio, 404,41 nm; 3 - Potássio, 404,72 nm.

**Tabela IV.5:** Resultados experimentais obtidos para a determinação de Pb através da técnica que emprega eletrodo de disco rotatório. A razão de áreas foi calculada utilizando a intensidade integrada em 405,78 nm (diodos 103 a 112) para o Pb e 404,41 nm (diodos 23 a 40) para o K.

Concentração de Pb em mg·L <sup>-1</sup>	Intensidade Integrada (Área) para o Pb	Intensidade Integrada (Área) para o K	Razão de Áreas Pb/K	Média da Razão de Áreas ± Desvio Padrão
3	548	4470	0,123	0,124 (±0,005)
	323	2669	0,121	
	379	2906	0,130	
	519	4317	0,120	
5	739	4059	0,182	0,178 (±0,010)
	715	3789	0,189	
	784	4480	0,175	
	677	4104	0,165	
10	1303	5412	0,241	0,256 (±0,011)
	1180	4647	0,254	
	1198	4538	0,264	
	1198	4525	0,265	
20	2543	5148	0,494	0,479 (±0,014)
	2600	5557	0,468	
	2920	5996	0,487	
	2513	5392	0,466	
30	2646	3715	0,712	0,701 (±0,017)
	3953	5722	0,691	
	3237	4500	0,719	
	3556	5213	0,682	
40	5534	6506	0,851	0,885 (±0,048)
	5027	5257	0,956	
	4832	5631	0,858	
	4086	4670	0,875	
50	5824	5315	1,096	1,072 (±0,018)
	5729	5433	1,054	
	6149	5781	1,064	
	5539	5154	1,075	

## **V - Desenvolvimento de um Sistema de Fluxo para Introdução de Amostras em Solução na Fonte de Excitação do Espectrógrafo.**

A análise de soluções em espectrografia foi alvo de muitas investigações, sendo que muitas metodologias foram desenvolvidas (1). A maioria destas metodologias necessita de tomadas de alíquotas e troca de eletrodos a cada determinação. O desenvolvimento de um sistema de fluxo teve como base a técnica "Vacuum Cup" eletrodo (83-88), onde a amostra é introduzida por gravidade na fonte de excitação, através de um capilar (0,7 mm de diâmetro) furado na parte longitudinal de um eletrodo convencional de grafite (87).

Um sistema de fluxo, mostrado na figura V.1, foi desenvolvido de modo a agilizar o processo de introdução de amostras em solução na fonte de excitação do espectrógrafo automatizado. Para possibilitar esta forma de amostragem, foi feito um furo de 0,6 mm de diâmetro em um eletrodo convencional de grafite, ao longo de seu eixo longitudinal de 5,0 cm. No interior desse furo foi conectado um tubo de quartzo (utilizado como coluna em cromatografia gasosa) com 0,4 mm de diâmetro interno e com 0,5 mm de diâmetro externo. Para vedar o espaço de 0,1 mm existente entre o tubo de quartzo e o furo do eletrodo de grafite, utilizou-se cola araldite comercial misturada com grafite na proporção de 2:1. Adicionou-se a mistura no interior do furo contido no grafite, e em seguida foi introduzido o tubo de quartzo de forma a ficar com cerca de 1,0 cm externamente em ambos os lados do grafite. Após um período de 4 horas o eletrodo foi lixado em uma das extremidades até se observar que o tubo de quartzo nivelasse com a sua parte superior e, que o interior do tubo de quartzo

estivesse livre de resíduos de cola. Na porção do tubo de quartzo que permanece fora do eletrodo, foi adaptado um tubo de teflon de 1,2 mm de diâmetro externo e 0,8 mm de diâmetro interno. Este tubo por sua vez foi conectado ao injetor de amostras (89), o qual permite a introdução de um monossegmento (90) no interior da fonte de excitação.

Neste injetor adaptou-se uma chave óptica de transmissão que apresenta-se ligada ao terceiro bit menos significativo do "latch" de controle (L4) da interface (descrita na apêndice IX.6). No momento em que o injetor apresenta-se na posição de amostragem, o programa testa a mudança de nível lógico TTL apresentado no "latch" de controle (L4) (figura IX.2 dos apêndices). Quando o injetor passa para a posição de introdução de amostra, este nível lógico passa de baixo para alto, iniciando a contagem de tempo necessária para acionar a fonte de excitação por um tempo de pré-aquecimento e de integração.

Empregou-se bomba peristáltica multicanal (Ismatec GP13) e tubos de tygon para impulsionar as soluções. Os demais tubos do sistema eram constituídos de polietileno.

No sistema desenvolvido quando o injetor é movimentado para a posição de injeção, 50  $\mu\text{L}$  de amostra são transportados, na forma de um monossegmento, a uma vazão de  $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  em direção a fonte de excitação. O monossegmento líquido contém em sua posição anterior uma bolha de ar de 450  $\mu\text{L}$  e na posição posterior somente ar que preenchia o tubo de conexão ao eletrodo. O computador identifica esta operação através da mudança de estado lógico causada pela chave óptica de transmissão e inicia a contagem de tempo pré-programado pelo usuário

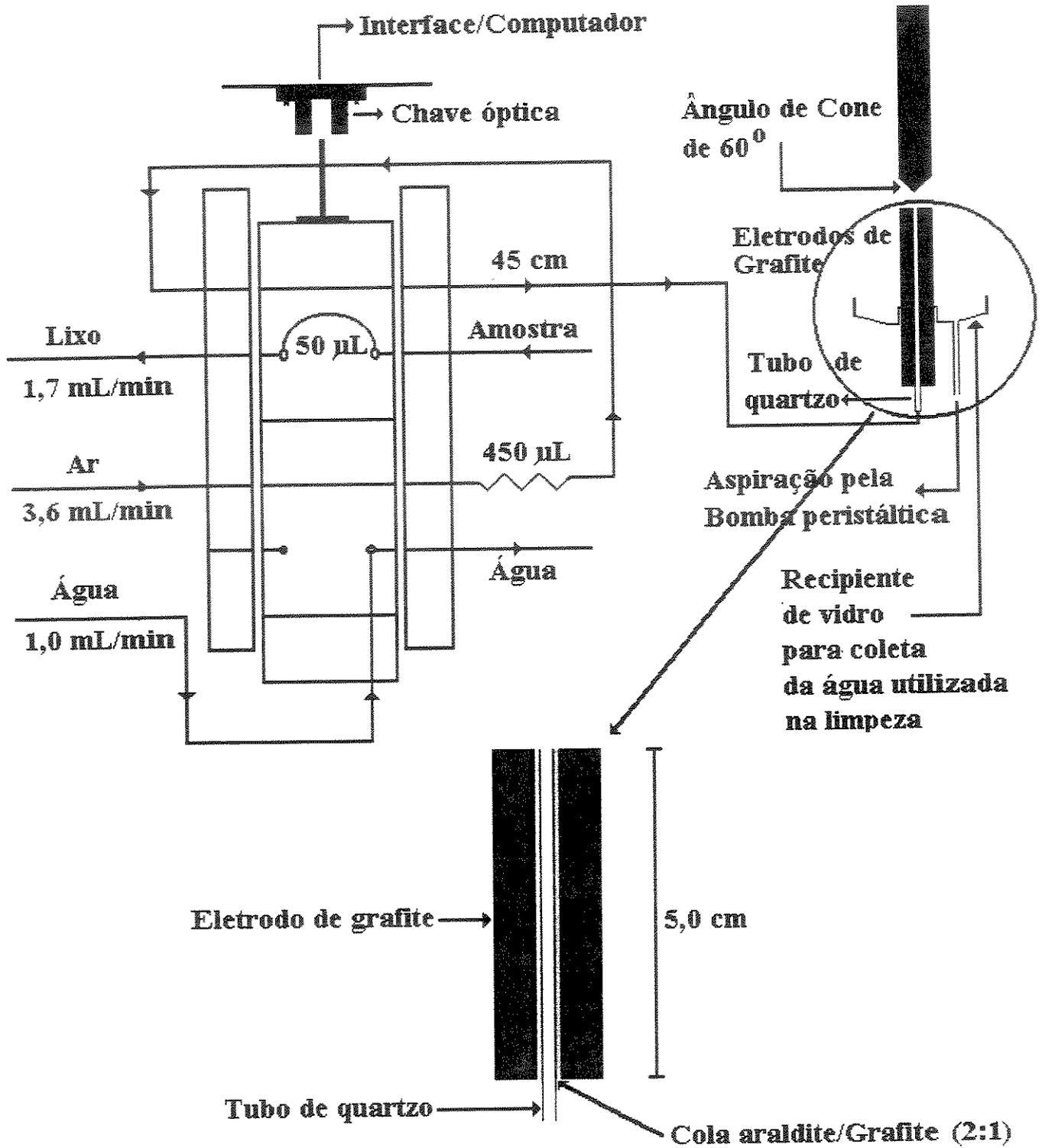


Figura V.1: Sistema de fluxo utilizado para introdução de amostras em solução na fonte de excitação do espectrógrafo.

durante a qual a amostra é transportada para o eletrodo. Antes da amostra atingir a saída do eletrodo, a fonte de excitação é acionada, para se obter um tempo de pré-aquecimento do eletrodo de grafite por 5 s. O intervalo de tempo de pré-aquecimento é essencial para permitir o aquecimento do eletrodo e, possibilitar a volatilização da amostra ao chegar no eletrodo. Após o tempo de pré-aquecimento o detector passa a integrar durante um tempo pré-determinado a luz emitida pela amostra ao passar pela fonte de excitação (usualmente durante 13 s para amostras de 50  $\mu\text{L}$  e vazão de 1,0  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). A janela espectral monitorada é apresentada na tela do microcomputador e armazenada em disco rígido para posterior tratamento dos dados. O sistema passa, então, a bombear água para limpeza, durante um período de 75 s com o injetor na posição de introdução de amostra. Quando o injetor é retornado para a posição de amostragem, a fonte de excitação é imediatamente acionada por um período de 17 s. O tempo de escoamento de toda a água do sistema a uma vazão de 3,6  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , quando o injetor é retornado para a posição de injeção é de 12 s. O tempo de 17 s de acionamento após o retorno do injetor, permite que a centelha seja aplicada por 5 s sem a passagem de água, favorecendo a secagem do eletrodo. Com este procedimento foi possível realizar a limpeza total do eletrodo de grafite. Após este período o sistema permanece bombeando somente ar e está pronto para novo ciclo de injeção de amostra. O mesmo contra-eletrodo e eletrodo podem ser utilizados para cerca de 80 determinações, sendo apenas necessário a cada 10 determinações o ajuste da distância entre os eletrodos e também o ajuste de foco no alvo contido na fenda

de entrada do espectrógrafo. A frequência de injeções obtida com o sistema de fluxo, possibilita realizar a determinação de 30 amostras por hora.

### V.1 - Preparo das Soluções Padrões.

Todo o material de vidro e os frascos de polietileno utilizados na estocagem das soluções são lavados com detergente, água potável, água destilada e desionizada, nesta ordem.

**Solução padrão estoque de Chumbo  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ :** A solução foi preparada a partir do metal (Merk) na forma de grãos. Uma certa quantidade do metal foi lavada inicialmente com água desionizada, álcool e acetona. Após a secagem uma massa de 1,0000 g do metal foi pesado e dissolvido em 15 ml de uma solução 1:1 de ácido nítrico e água desionizada em becker de 250 ml coberto com vidro de relógio. Após a dissolução do metal o ácido restante foi evaporado e o material resultante foi suspenso para um litro com água desionizada contendo  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido nítrico.

**Solução padrão estoque de Alumínio  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .** A solução foi preparada a partir do metal (Vetec) na forma de grãos. O procedimento foi semelhante ao descrito para a solução de chumbo, apenas o metal foi dissolvido em uma solução de 1:1 de ácido clorídrico e água desionizada. O material resultante da dissolução do

metal foi suspenso para um litro com água desionizada contendo  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido clorídrico.

**Solução padrão estoque de Ferro  $5000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ :** A Solução foi preparada a partir do metal (Merk) na forma de grão. O procedimento foi semelhante ao descrito para o chumbo, apenas foi utilizado uma massa de  $5,0000 \text{ g}$  do metal na forma de grãos, que foi pesado e dissolvido em  $40 \text{ ml}$  de uma solução 1:1 de ácido clorídrico e água desionizada. O material resultante da dissolução do metal foi suspenso para um litro com água desionizada contendo  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido clorídrico.

**Solução padrão estoque de Potássio  $2500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ :** A Solução foi preparada a partir do sal cloreto de potássio (Nuclear). Uma massa de  $4,7670 \text{ g}$  foi dissolvida com água desionizada contendo ácido nítrico  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em um becker de  $200 \text{ ml}$  e transferida para balão de um litro. O volume foi completado também com água desionizada contendo ácido nítrico  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Solução de Ácido Nítrico  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ :** A solução foi preparada pela diluição adequada do ácido concentrado (Merck) (densidade:  $1,42 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , título:  $69\% \text{ (m/m)}$ ),  $63,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Solução de Ácido Clorídrico 0,1 mol·L<sup>-1</sup>:** A solução foi preparada pela diluição adequada do ácido concentrado (Merck) (densidade: 1,19 g·mL<sup>-1</sup>, título: 37% (m/m), 36,46 g·mol<sup>-1</sup>).

**Solução padrão estoque de Zircônio:** A solução foi preparada por dissolução direta do sal (ZrCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O., 99,5%, Riedel-de Haën) em HCl. Precipitaram-se os hidróxidos com NH<sub>4</sub>OH, recuperou-se o precipitado por filtração e dissolveu-se em HCl concentrado (concentração final de HCl, aproximadamente 1 mol·L<sup>-1</sup>).

**Solução padrão estoque de Háfênio:** A solução foi preparada a partir de háfênio metálico em esponjas (Aldrich). O reagente foi dissolvido com mistura HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1 v/v) e levado a secura repetidas vezes com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. O resíduo foi dissolvido com mistura H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, os hidróxidos precipitados com NH<sub>4</sub>OH e finalmente dissolvido com HCl concentrado. (concentração final de HCl, aproximadamente 1 mol·L<sup>-1</sup>). Devido o háfênio metálico em esponja reagir espontaneamente com o oxigênio do ar, sua manipulação foi realizada em atmosfera de nitrogênio, para evitar ocorrência de reações de combustão ou eventuais explosões.

**Padronização das soluções padrão de Zircônio e Háfênio:** Ambas as soluções foram padronizadas utilizando método gravimétrico consistindo em precipitação dos respectivos tetramandelatos (91, 92).

## V.2 - Avaliação do Espectrógrafo para Determinações Quantitativas com o Uso do Sistema de Fluxo.

### V.2.1 - Determinação de Alumínio.

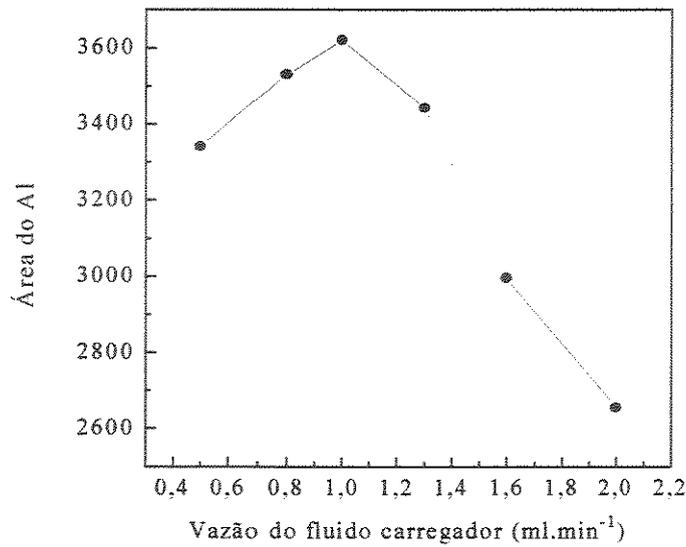
Na presente avaliação selecionou-se o alumínio como analíto, com o objetivo de se realizar um trabalho futuro com o sistema de fluxo para introdução de amostras em solução na fonte de excitação do espectrógrafo, em conjunto com a técnica de eletrodissolução anódica (93-101) visando a determinação de alumínio solúvel em aços acalmados (97-101).

Para avaliar o desempenho do sistema em fluxo na determinação de alumínio, foram preparadas soluções de referência na faixa de 3 a 50 mg·L<sup>-1</sup> deste metal contendo 1000 mg·L<sup>-1</sup> de ferro (padrão interno) em ácido clorídrico 0,1 mol·L<sup>-1</sup>.

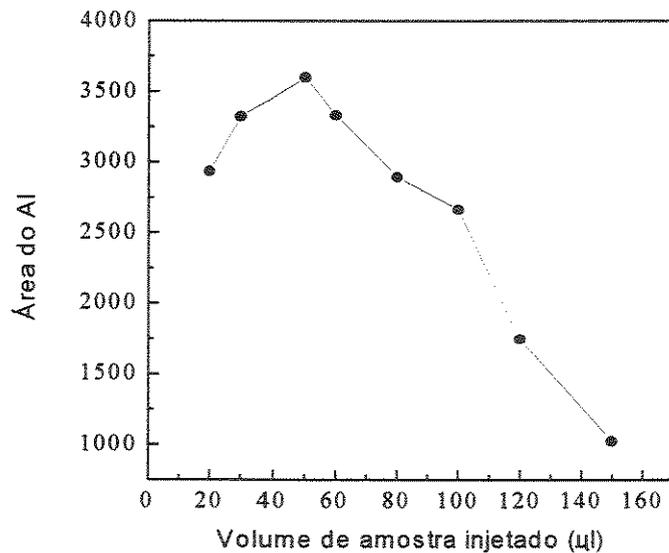
Os parâmetros citados anteriormente para o sistema de fluxo foram obtidos com uma solução de 50 mg·L<sup>-1</sup> de alumínio contendo 1000 mg·L<sup>-1</sup> de ferro. Inicialmente foram fixadas as condições do sistema de fluxo, com um volume injetado de 60 µL e vazão do fluido carregador e de limpeza do sistema em 1,4 ml·min<sup>-1</sup>. A melhor condição de excitação encontrada foi a centelha de corrente contínua (500 µH, 25 µF, 6 Ω), fenda de entrada de 100 µm e tempo de pré-aquecimento para eletrodo de grafite de 10 segundos, integração de 15 s e tempo de limpeza do sistema e dos eletrodos de grafite de 75 s e 20 s, respectivamente.

Com os parâmetros da fonte de excitação fixados, foram feitos novos estudos com o sistema de fluxo, como a vazão do fluido carregador de amostra, volume injetado, tempo de pré-aquecimento do eletrodo de grafite, tempo de integração e para o tempo de limpeza do sistema. A figura V.2 mostra que para a vazão do fluido carregador da amostra acima de  $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , observa-se uma diminuição no sinal da linha de emissão de alumínio ( $396,15 \text{ nm}$ ). Isto ocorre devido a maior quantidade de amostra apresentada na fonte de excitação em menor intervalo de tempo. Deste modo, vazões maiores levam a perda de amostra que não é volatilizada. Com vazões menores que  $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  obtém-se um menor efeito em diminuir o sinal analítico. Isto provavelmente ocorre devido a amostra alimentar a fonte de excitação durante a maior parte do tempo de integração. Nas condições de excitação utilizadas, esta pode proporcionar uma pequena perda de temperatura da centelha, diminuindo a volatilização e excitação da amostra.

A figura V.3 mostra que o maior sinal para linha de emissão do alumínio foi obtido com um volume de amostra injetado de  $50 \mu\text{L}$ . Quando se aumenta ou diminui o volume de amostra injetado, observa-se uma diminuição no sinal. A diminuição no sinal obtido com volumes menores, é devido a quantidade menor de amostra introduzida na fonte de excitação. Com volumes maiores a diminuição do sinal analítico é proporcionado pela quantidade maior de solução e de amostra que é apresentada na fonte de excitação durante o tempo de integração. O volume de amostra de  $50 \mu\text{L}$  necessita de cerca de  $2 \text{ s}$ , com uma vazão de  $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , desde sua chegada na parte superior do eletrodo de grafite até ser totalmente introduzido na fonte de excitação. O tempo de integração restante serve para volatilizar os



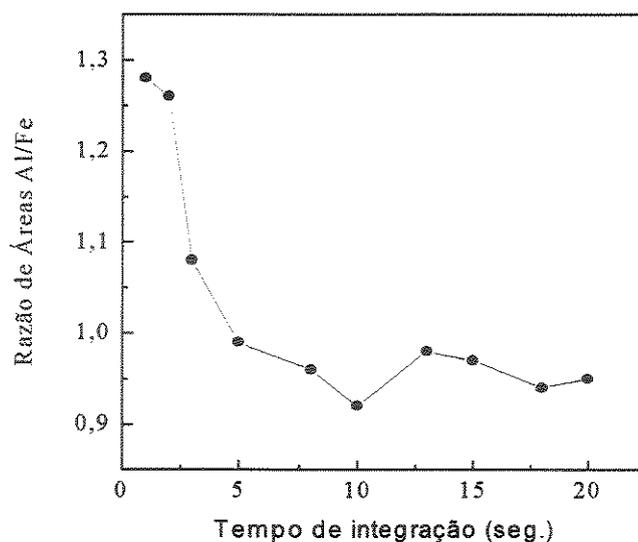
**Figura V.2:** Efeito da vazão do fluido carregador da amostra, obtida através da média da área da linha de emissão Al (n = 4) para cada vazão. Concentração de Al de 50 mg·L<sup>-1</sup> e tempo de integração de 15 s.



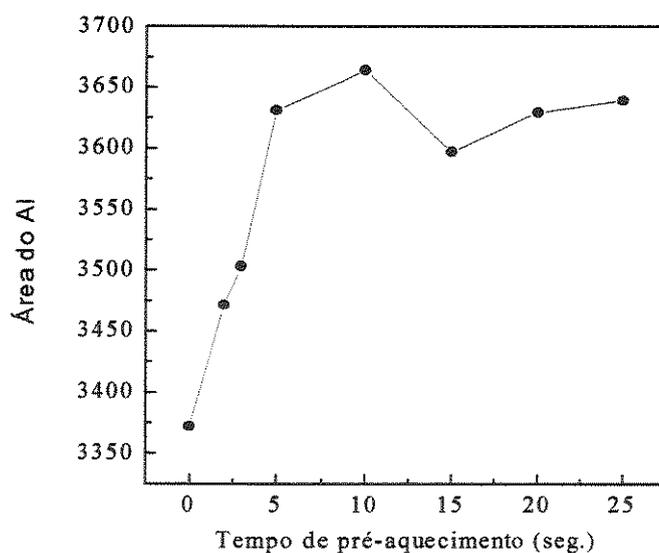
**Figura V.3:** Efeito do volume de amostra injetado, obtido através da média da área da linha de emissão do Al (n = 4) para cada volume injetado. Concentração de Al de 50 mg·L<sup>-1</sup> e tempo de integração de 15 s.

elementos e excitá-los. Quando um volume maior que 50  $\mu\text{L}$  é apresentado na fonte de excitação e um mesmo tempo de integração é utilizado, parte da amostra não é volatilizada. Para se volatilizar por completo a amostra seria necessário aumentar o tempo de integração. No entanto este artifício não demonstrou um ganho no sinal, tornando-se não adequado devido ao aumento da corrente de fundo (“dark current”) que diminui a faixa dinâmica de leitura do instrumento.

A figura V.4 mostra a determinação do tempo de pré-aquecimento e integração da amostra através da construção da curva (“burn-off” ou “sparking-off curve”) da razão de áreas Al/Fe em função do tempo de integração. Verifica-se através da figura V.4 que para intervalos de tempo de integração maiores que 5 s a razão das intensidades se mantém praticamente constante. Este intervalo de tempo foi considerado como tempo mínimo de pré-aquecimento (1). Na prática, o que se observou é que com o tempo de integração da ordem de 13 s a linha de emissão apresentava-se com máxima intensidade e reprodutibilidade entre as determinações e, o tempo de pré-aquecimento da amostra de 5 s pouco influenciava na determinação. A variável que mais influenciava era o tempo de pré-aquecimento do eletrodo de grafite como mostrado na figura V.5 Este tempo de pré-aquecimento é realizado antes da amostra atingir a parte superior do eletrodo de grafite. Verifica-se na figura V.5 que para intervalos de tempos de pré-aquecimento maiores que 5 segundos, o sinal para a linha de emissão do alumínio se mantém com máxima intensidade. O tempo de 5 s foi adotado como tempo de pré-aquecimento do eletrodo de grafite, pois o uso de um tempo maior apenas ocasiona um maior desgaste do eletrodo e do contra-eletrodo. Contudo, pode-se dizer que o tempo de pré-aquecimento mantém o eletrodo de grafite aquecido, facilitando a volatilização da



**Figura V.4:** Gráfico da média da razão da áreas Al/Fe ( $n = 4$ ) em função do tempo de integração, utilizado para determinar o tempo inicial de pré-aquecimento e integração. Concentração de Al e Fe de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura V.5:** Efeito do Tempo de pré-aquecimento do eletrodo de grafite, obtido através da média da área do Al ( $n = 4$ ) para cada tempo de pré-aquecimento. Concentração de Al de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e tempo de integração de 13 s.

amostra e, também, servindo como um tempo para estabilizar a descarga da centelha (efeito de "Sparking-off") (1, 54).

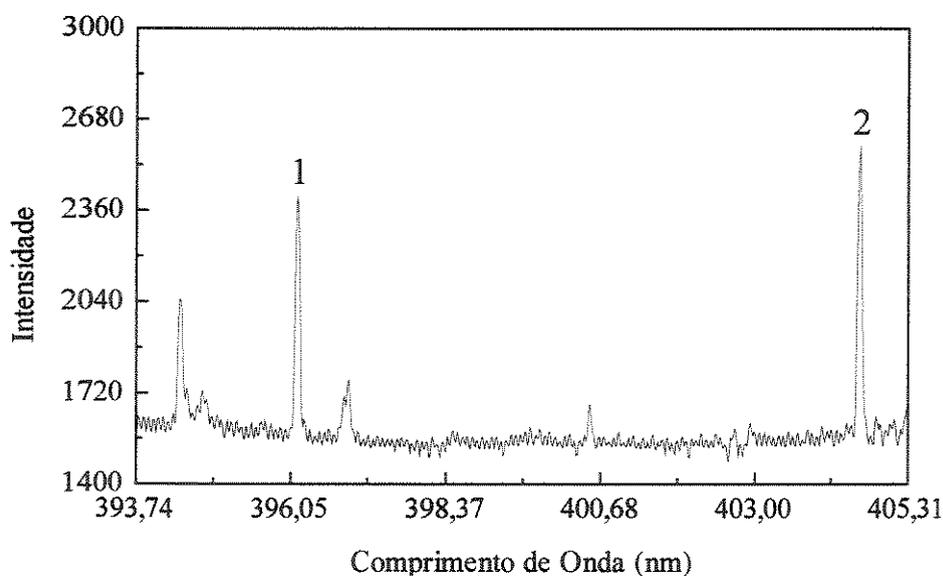
Quando está na posição de introdução de amostra, o sistema permanece bombeando água a uma vazão de  $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  durante um período de 75 s. Este período de limpeza foi fixado em 75 s, pois segundo as normas fornecidas pelo fabricante do equipamento (52), é necessário um intervalo de tempo desta ordem entre um processo de excitação e outro, para resfriar os componentes que compõem a fonte de tensão. Deste modo, tornando-se um fator limitante para a velocidade das determinações, que se situa, então, na ordem de 30 amostras por hora.

Com o retorno para a posição de amostragem, a água que permanece no sistema é escoada a uma vazão de  $3,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  e a fonte de excitação é imediatamente acionada durante um período de 17 s. O tempo de 17 s de acionamento após o retorno do injetor, permite que a centelha seja aplicada por 5 s sem a passagem de água, favorecendo a secagem do eletrodo de grafite. Com este procedimento foi possível realizar a limpeza total do eletrodo. A eficiência deste processo pode ser verificada injetando-se água no lugar da amostra e realizando a observação gráfica do desaparecimento da linha de emissão do alumínio e do ferro.

A linha de emissão do alumínio  $396,15 \text{ nm}$  e a linha de emissão do ferro  $404,58 \text{ nm}$  utilizadas na obtenção dos parâmetros anteriores são mostradas na figura V.6 A razão de áreas entre a linha de emissão do Al/Fe, foi utilizada na construção da curva analítica. A tabela V.1 mostra o valor para a razão de áreas e seu desvio padrão estimado para quatro determinações de cada amostra. Esta mostrou-se linear no intervalo de  $3$  a  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Al e sendo descrita pela seguinte equação:

$$R_{Al/Fe} = 0,040 (\pm 0,008) + 0,0189 (\pm 0,0003) \times C_{Al} (r = 0,9994)$$

Onde:  $R_{Al/Fe}$  é a razão de áreas para o Al e Fe, e  $C_{Al}$  é a concentração de Al expressa em  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Neste estudo verificou-se que o ciclo de limpeza que inclui bombeamento de água por 75 s e excitação por 17 s mostrou-se adequado para a limpeza do sistema. Apenas nos casos onde se injetou uma solução de  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ou  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de alumínio, após ter sido injetada uma solução de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , foi necessário realizar dois processos de limpeza injetando-se água no lugar de amostra. Deste modo, este procedimento permitiu eliminar qualquer efeito de memória.



**Figura V.6:** Espectro ampliado obtido na décima-segunda janela com a solução de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de alumínio contendo  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de ferro. Linha de emissão: **1** - Alumínio, **396,15 nm**; **2** - Ferro, **404,58 nm**.

**Tabela V.1:** Resultados experimentais obtidos para a determinação de Al através do sistema de fluxo. A razão de áreas foi calculada utilizando a intensidade integrada em 396,15 nm (diodo 515 a 530) para o Al e 404,58 nm (diodo 978 a 990) para o Fe.

Concentração de Al em mg·L <sup>-1</sup>	Intensidade Integrada (Área) para o Al	Intensidade Integrada (Área) para o Fe	Razão de Áreas Al/Fe	Média da Razão de Áreas ± Desvio Padrão
3	407	3876	0,105	0,098 (±0,005)
	458	4821	0,095	
	388	4000	0,097	
	412	4430	0,093	
5	679	4659	0,146	0,147 (±0,003)
	550	3803	0,145	
	701	4625	0,152	
	598	4124	0,145	
10	1010	4496	0,225	0,233 (±0,008)
	981	4043	0,243	
	916	3999	0,229	
	932	3988	0,234	
20	1540	3771	0,408	0,396 (±0,013)
	1635	4159	0,393	
	1617	4002	0,404	
	1663	4398	0,378	
30	2630	4361	0,603	0,611 (±0,019)
	2433	3852	0,632	
	2698	4344	0,621	
	2320	3945	0,588	
40	2942	3588	0,820	0,792 (±0,030)
	2806	3486	0,805	
	3015	4020	0,750	
	2911	3671	0,793	
50	3560	3614	0,985	0,998 (±0,023)
	3830	3715	1,031	
	3480	3504	0,993	
	3730	3798	0,982	

## V.2.2 - Determinação de Chumbo.

Uma nova avaliação do sistema foi feita para determinação de chumbo, de modo a se ter uma comparação da eficiência do sistema de fluxo desenvolvido, com a técnica de disco rotatório. As soluções foram preparadas em solução de 0,1 mol·L<sup>-1</sup> de ácido nítrico com 1000 mg·L<sup>-1</sup> de potássio. As condições do sistema de fluxo e excitação foram verificadas e demonstraram-se similares às utilizadas para a determinação do alumínio (descrito no item V.2.1). Foram utilizadas a razão da intensidade integrada ao redor do máximo de intensidade sobre as linhas de emissão do Pb (405,78 nm) e a linha do K (404,41 nm) como padrão interno, sendo utilizadas na construção da curva analítica. A tabela V.2 mostra o valor para a razão de áreas e seu desvio padrão estimado para quatro determinações de cada amostra. Esta mostrou-se linear no intervalo de 5 a 160 mg·L<sup>-1</sup> de Pb e é descrita pela seguinte equação:

$$R_{Pb/K} = 0,035 (\pm 0,009) + 0,0086 (\pm 0,0001) \times C_{Pb} \quad (r = 0,9995)$$

Onde  $R_{Pb/K}$  é a razão de áreas para Pb e K, e  $C_{Pb}$  é a concentração de Pb expressa em mg·L<sup>-1</sup>.

Com o sistema de fluxo obteve-se o limite de determinação de 5 mg·L<sup>-1</sup>, um pouco pior quando comparado com a técnica de disco rotatório que foi da ordem de 3 mg·L<sup>-1</sup>. Entretanto, a linearidade da curva de calibração foi obtida em uma faixa mais

ampla de concentração (5-160 mg·L<sup>-1</sup>). O limite de determinação de 5 mg·L<sup>-1</sup> obtido para o Pb com o sistema de fluxo pode ser melhorado. Considerando-se o pequeno volume de amostra (50 µL) empregado, uma massa de analito de apenas 0,25 µg é utilizada na determinação. Isto permite que procedimentos de pré-concentração (102) possam ser facilmente acoplados ao sistema, melhorando a sua sensibilidade. Isto torna este sistema mais flexível quando comparado com a técnica de disco rotatório convencional que emprega volumes de cerca de 400 µL em suas determinações. Outro fator atrativo é a alta velocidade de determinações e economia de grafite, quando comparado com a técnica de disco rotatório convencional que necessita de tomadas de alíquotas e troca de eletrodos.

### **V.2.3 - Determinação de Háfênio e Zircônio.**

Na natureza, o zircônio e o háfênio encontram-se sempre associados em diversos minérios e materiais rochosos de origem silícica. Estes elementos apresentam importantes propriedades físicas, mecânicas e nucleares, as quais tornam altamente interessante a sua obtenção em elevado estado de pureza (103, 104). As propriedades que mais se destacam com relação ao zircônio são a alta resistência a corrosão, grande resistência mecânica (em altas e baixas temperaturas) e muito pequena propensão à absorção de nêutrons, fatores que fazem o zircônio de grande interesse metalúrgico e destinado a construção de reatores nucleares. O háfênio ao contrário do zircônio apresenta uma grande tendência à absorção de

**Tabela V.2:** Resultados experimentais obtidos para a determinação de Pb através do sistema de fluxo. A razão de áreas foi calculada utilizando a intensidade integrada em 405,78 nm (diodo 104 a 113) para o Pb e 404,41 nm (diodo 24 a 41) para o K.

Concentração de Pb em mg·L <sup>-1</sup>	Intensidade Integrada (Área) para o Pb	Intensidade Integrada (Área) para o K	Razão de Áreas Pb/K	Média da Razão de Áreas ± Desvio padrão
5	388	4084	0,095	0,090 (±0,004)
	399	4483	0,089	
	375	4412	0,085	
	478	5311	0,090	
10	639	4320	0,148	0,139 (±0,007)
	630	4439	0,142	
	685	5112	0,134	
	611	4627	0,132	
20	1100	5420	0,203	0,195 (±0,008)
	878	4525	0,194	
	716	3890	0,184	
	820	4122	0,199	
40	1793	4820	0,372	0,363 (±0,012)
	1343	3742	0,359	
	1772	5092	0,348	
	1947	5221	0,373	
80	3021	4430	0,682	0,708 (±0,019)
	3983	5548	0,718	
	3477	4925	0,706	
	3069	4227	0,726	
160	5271	3825	1,378	1,418 (±0,031)
	6415	4430	1,448	
	6667	4725	1,411	
	5718	3985	1,435	

nêutrons, razão pela qual é utilizado como elemento de controle de barras de combustível nuclear (103-106). Devido a esta diferença na absorção de nêutrons, torna-se muito importante a obtenção do zircônio com a mínima quantidade de háfnio e vice-versa. Deste modo, zircônio destinado ao uso nuclear deverá conter teores de háfnio inferiores 0,1% (m/m) (103, 104).

O zircônio e o háfnio apresentam propriedades químicas muito semelhantes, o que torna a metodologia de separação destes elementos bastante complexa, assim como dificulta a escolha do procedimento analítico de quantificação. Ambos os elementos apresentam também características refratárias, as quais limitam muitos métodos instrumentais, como absorção atômica ou emissão em chama, devido a sua baixa sensibilidade. (103-106). Sensibilidade adequada tem sido conseguida com a utilização de fontes mais energéticas, tipicamente a centelha, o arco elétrico ou o plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) (105-107).

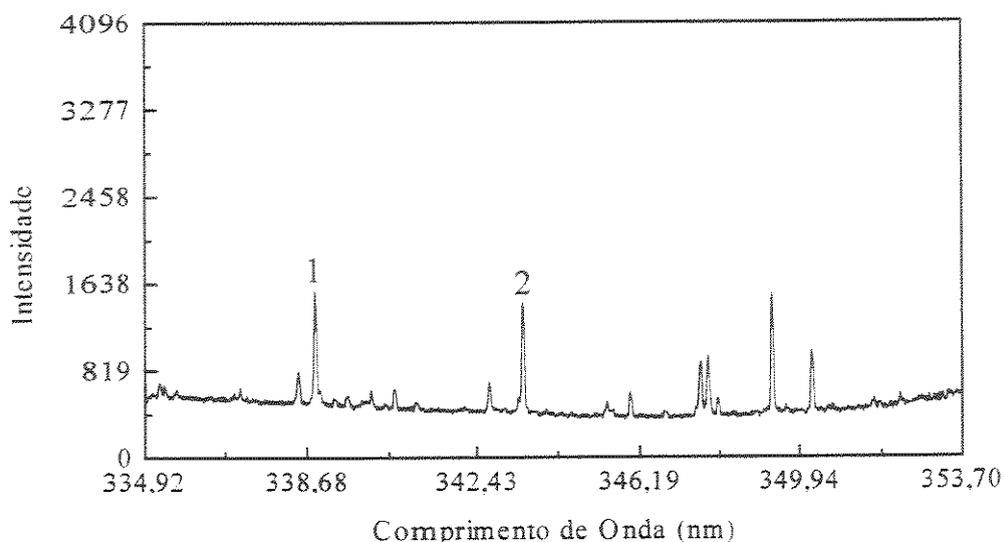
Tendo em vista a grande potencialidade do uso do espectrógrafo no processo de quantificação de mistura de zircônio e háfnio (105), em conjunto com a sensibilidade e velocidade analítica obtidas com o sistema de fluxo, desenvolveu-se uma metodologia para monitorar a eficiência de processos de separação de zircônio e háfnio. Esta metodologia foi aplicada para verificar o grau de separação de zircônio e háfnio através de estudos realizados com extração líquido-líquido por fase única (108).

Para realizar a quantificação de háfnio na presença de zircônio (e vice-versa), foram realizados estudos preliminares de modo a encontrar em uma mesma janela de comprimento de onda, pelo menos uma linha de emissão com boa sensibilidade para cada elemento. As linhas de emissão que se mostraram viáveis para efetuar as

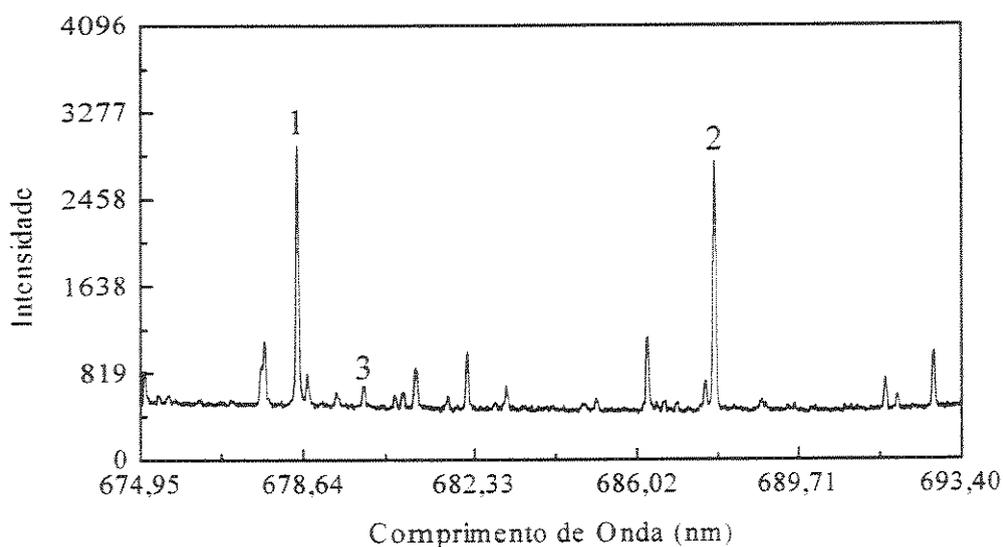
determinações corresponderam a 339,20 nm para o zircônio e 339,98 para o háfnio, empregando a linha de emissão 344,06 nm para ferro como padrão interno. Cabe ressaltar que o monitoramento das linhas de emissão foi realizada na região de dispersão de segunda ordem da rede de difração. Nesta região, a rede de difração opera com maior eficiência, o que permite a obtenção de linhas mais intensas e resolvidas que as suas análogas de primeira ordem, como mostrado figuras V.7 e V.8 para o zircônio. Estes espectros foram obtidos através da média de três determinações, utilizando-se 20 mg de cloreto de zirconila adicionados na cavidade de um eletrodo de grafite de 3,0 mm de diâmetro e 4,0 mm de profundidade. Verificou-se que as intensidades das linhas de emissão tanto do zircônio como do háfnio são aumentadas por um fator 2,0 na região de segunda ordem da rede.

As condições instrumentais para o sistema de fluxo foram verificadas e se mostraram similares às obtidas com a determinação do alumínio (descrito no item V.2.1), apenas foi necessário utilizar um tempo de integração da ordem de 15 s.

Um dos problemas encontrados na quantificação de ambos os elementos, foi a presença da linha de emissão do zircônio (339,94 nm) de baixa intensidade que pode interferir na linha de emissão do háfnio (339,98 nm), quando o zircônio se apresenta em altas concentrações (figura V.8). Para resolver este problema, decidiu-se trabalhar com três curvas de calibração, duas para a determinação de zircônio e háfnio nas suas próprias linhas de emissão e uma para avaliar o efeito de zircônio na linha de emissão do háfnio. Conhecendo previamente o valor de concentração de zircônio, determinação que não sofre interferência pela presença do háfnio, é possível estimar o valor de emissão associada à linha de háfnio, quantidade que



**Figura V.7:** Espectro de emissão obtido na nona janela com cloreto de zirconila (sólido). Linha de emissão de primeira ordem da rede de difração: **1 - Zircônio, 339,20 nm**; **2 - Zircônio, 343,82 nm**. Tempo de integração de 5 s.



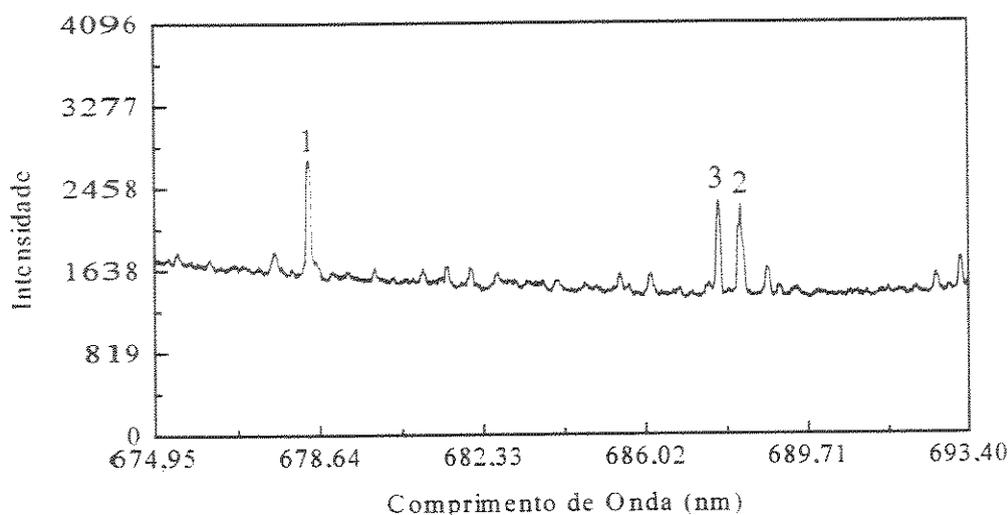
**Figura V.8:** Espectro de emissão obtido na vigésima-nona janela (calibrada na 1<sup>o</sup> ordem da rede de difração) com cloreto de zirconila (sólido). Segunda ordem da rede de difração: **1 - Zircônio, 339,20 nm (678,40 nm)**; **2 - Zircônio, 343,82 nm (687,65 nm)**; **3 - Zircônio, 339,94 nm (679,88 nm)**. Tempo de integração de 5 s.

descontada do sinal obtido para a mistura, também na linha do háfnio, fornece o valor de háfnio não interferido. As três curvas de calibração mostraram-se lineares, com coeficientes de correlação superiores a 0,999. A equação destas curvas são apresentadas na tabela V.3.

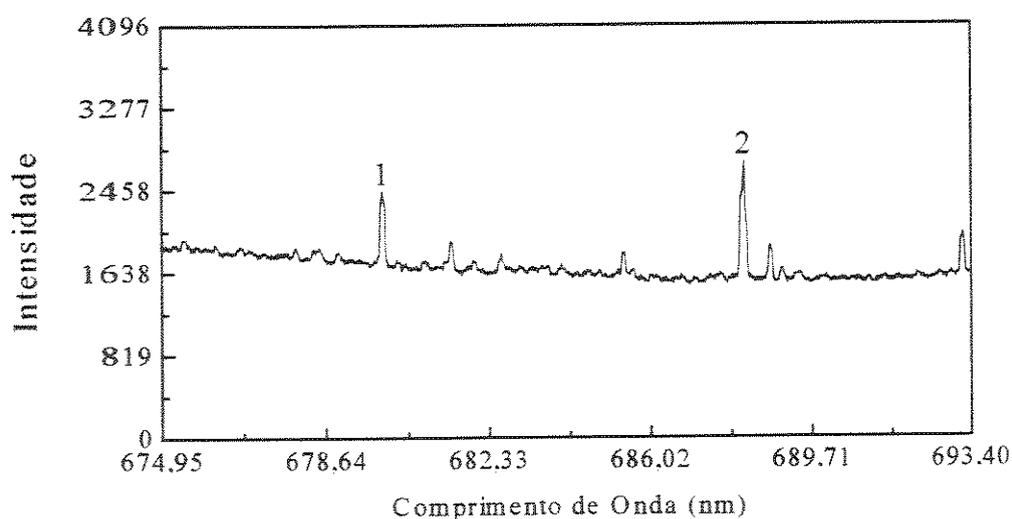
As figuras V.9 e V.10 mostram o espectro de emissão de háfnio e zircônio obtido com o sistema de fluxo. A limpeza do sistema de fluxo quando injetadas soluções contendo zircônio acima de cerca de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , foi realizada no mínimo com repetição de dois processos (como descrito anteriormente) para que não ocorra efeito de memória ou intercontaminação entre as determinações.

O método desenvolvido para as determinações das misturas de háfnio e zircônio obtidas pelo método de extração em fase única foram: 1- Determinação direta de háfnio na sua própria linha de emissão., 2- Determinação direta de zircônio na linha de emissão do háfnio., 3 - Diluição de 30 vezes e determinação de Zr, na sua própria linha de emissão. A eficiência deste método de correção através da análise de mistura, pode ser observadas na tabela V.4. Verifica-se através da tabela V.4, que o método sem correção da interferência da linha de emissão do zircônio (339,94 nm) na linha de emissão do háfnio (339,98 nm) proporciona erros na determinação superiores a 80%. Com o método de correção proposto, a interferência do zircônio pode ser corrigida e permite a determinação do háfnio com erros inferiores a 10%. O zircônio que não sofre nenhuma interferência pode ser determinado com erros inferiores a 2,0%.

O sistema de injeção em fluxo permitiu determinar háfnio e zircônio, respectivamente, nas faixas de concentração iguais a  $42\text{-}125 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $10\text{-}70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figura V.9:** Espectro de emissão obtido na vigésima-nona janela (calibrada na 1<sup>o</sup> ordem da rede de difração) com a solução de 70 mg·L<sup>-1</sup> de zircônio contendo 1500 mg·L<sup>-1</sup> de ferro. Segunda ordem da rede de difração: 1 - Zircônio, 339,20 nm (678,40 nm); 2 - ferro, 344,06 nm (688,12 nm); 3 - Zircônio, 343,82 nm (687,65 nm).



**Figura V.10:** Espectro de emissão obtido na vigésima-nona janela (calibrada na 1<sup>o</sup> ordem da rede de difração) com a solução de 85 mg·L<sup>-1</sup> de háfnio contendo 1500 mg·L<sup>-1</sup> de ferro. Segunda ordem da rede de difração: 1 - háfnio, 339,98 nm (679,96 nm); 2 - ferro, 344,06 nm (688,12 nm).

Tabela V.3: Equação das curvas de calibração obtidas para o Háfnio e Zircônio.

Elemento	Linha de emissão (nm)	Faixa de concentração (mg·L <sup>-1</sup> )	Equação da reta
Zircônio	339,20 (Zr)	10-70	$R_{Zr/Fe} = 0,055 (\pm 0,008) + 0,0135 (\pm 0,0002) \times C_{Zr}$
Háfnio	339,98 (Hf)	42-125	$R_{Hf/Fe} = -0,076 (\pm 0,029) + 0,00415 (\pm 0,00004) \times C_{Hf}$
Zircônio	339,98 (Hf)	262-1500	$R_{Hf/Fe} = 0,096 (\pm 0,004) + 0,00044 (\pm 0,00005) \times C_{Zr}$

Obs: O valor de R, corresponde à razão de áreas entre a linha emissão do háfnio ou do zircônio e a linha de emissão do ferro (344,06 nm) como padrão interno (1500 mg·L<sup>-1</sup>). C<sub>Zr</sub> ou C<sub>Hf</sub>, correspondem a concentração de Zr e Hf expressa em mg·L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabela V.4: Resultados obtidos a partir de misturas de háfnio e zircônio.

Concentração Real (mg·L <sup>-1</sup> )		Concentração Encontrada (mg·L <sup>-1</sup> )		Erro (%)	
Zircônio	Háfnio	Zircônio	Háfnio	Zircônio	Háfnio
611	67	619	149	+ 1,3	+ 122
785	70	781	170	- 0,5	+ 143
873	126	879	235	+ 0,7	+ 87
1309	126	1332	281	+ 1,8	+ 123
611	67	619	60	+ 1,3	- 10
785	70	781	64	- 0,5	- 8,6
873	126	879	120	+ 0,7	- 4,8
1309	126	1332	119	+ 1,8	- 5,5

Obs: A região mais clara contém os resultados obtidos através do tratamento de correção proposto para háfnio.

A sensibilidade obtida na determinação de háfnio e zircônio é superior a alguns métodos que empregam o arco/centelha para quantificar diretamente estes elementos. Verifica-se que os métodos que apresentam melhor sensibilidade utilizaram procedimentos de pré-concentração (105). Considerando-se o pequeno volume de amostra empregado (50  $\mu\text{L}$ ), uma massa de analito de 2,1-6,25  $\mu\text{g}$  e 0,5-3,5  $\mu\text{g}$  para háfnio e zircônio, respectivamente, podem ser quantificadas. A pequena massa empregada favorece o acoplamento no sistema de fluxo a procedimentos de pré-concentração, o que tornará este sistema com sensibilidade compatível com a maioria dos métodos que empregam arco/centelha na quantificação de háfnio na presença de zircônio, os quais também se valem de etapas prévias de pré-concentração destes elementos (105).

## **VI. Conclusões.**

A automação do espectrógrafo de rede plana Carl Zeiss PGS2, feita utilizando um único arranjo com 1024 fotodiodos, mostrou excelente desempenho tanto na análise qualitativa como na quantitativa, reduzindo significativamente o custo da modernização do instrumento. O custo total da automação, somando-se o arranjo linear de fotodiodos, microcomputador, componentes para interface e de movimentação da rede de difração fica atualmente em torno de US\$5,000.00 o que representa cerca de 5% do custo estimado do instrumento. Isto torna este desenvolvimento atrativo para modernização de outros equipamentos espectrográficos. No Brasil, principalmente, são encontrados espectrógrafos de rede

plana tanto em instituições de pesquisa como na indústria. Muitos destes instrumentos se encontram fora de uso ou sendo sub-utilizados. Entre os motivos principais de sua sub-utilização são apontados: a falta de filme fotográficos de boa qualidade e seu alto custo, a necessidade de revelação desses filmes e o longo tempo necessário para se efetuar uma análise qualitativa, o qual é estendido ainda mais quando uma avaliação quantitativa se faz necessária.

O programa desenvolvido em linguagem Quick-basic 4.5 apresenta fácil interação com o usuário, o que torna simplificado o processo de operação do instrumento e tratamentos de dados, requerendo o mínimo de habilidade do operador.

Na análise qualitativa, o uso de um único arranjo linear de fotodiodos permite o monitoramento de uma janela de comprimento de onda de cerca de 18,7 nm, o que torna necessário a observação de diversas janelas de comprimento de onda para identificação de diversos elementos. Na obtenção do espectro completo de 200 a 700 nm são necessárias a aquisição de dados de 30 janelas de comprimento de onda. Para obter os espectros de forma sequencial, nestas 30 janelas, são gastos cerca de 15 minutos, tomando os cuidados necessários de expor sempre uma parte nova da amostra para excitação, particularmente se elementos voláteis estão presentes. O tempo de análise pode ser reduzido uma vez que se tenha conhecimento da natureza da amostra, permitindo monitorar janelas específicas de comprimento de onda. Outro fator importante, é a própria característica multicanal do detector, a qual pode ser verificada com a análise qualitativa realizada na amostra de lama. Neste caso uma única janela pode dar informações de 50% dos elementos presentes na amostra. Para minimizar o tempo gasto na análise, está em desenvolvimento um sistema

especialista, de modo a se obter o número mínimo de janelas necessárias para se ter suficientes informações qualitativas para identificar a presença dos 42 elementos mais comuns. Estudos preliminares demonstraram que 15 janelas serão suficientes para dar informações de no mínimo duas linhas de emissão bem características e resolvidas para cada um destes 42 elementos.

As linhas de emissão dos elementos são facilmente localizadas por meio dos valores de comprimento de onda tabelados (67-70), sendo que o desvio padrão absoluto para a sua localização é da ordem  $\pm 0,036$  nm e, apresentando uma resolução espectral que pode chegar a 0,05 nm. A resolução do instrumento pode ser avaliada através de linhas de emissão de Ca, que apresentam-se na região de 443 nm e empregando-se a configuração usual do instrumento, ou seja, caminho óptico de 2,075 m e rede de difração de  $651 \text{ ranhuras}\cdot\text{mm}^{-1}$ .

Na análise quantitativa para se obter razoável precisão nas determinações foi necessário o uso de padrão interno (1, 72-75). A análise realizada em amostras de aço apresentou bons resultados, possibilitando a quantificação de componentes presentes em maiores concentrações diretamente no aço sem a necessidade de pré-tratamento. Na análise de solução utilizando a técnica de disco rotatório foi possível determinar concentrações da ordem de  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de chumbo.

A análise de soluções foi favorecida com o desenvolvimento do sistema de fluxo, onde se eliminou todo o procedimento de tomadas de alíquotas e troca de eletrodo, realizadas em procedimentos convencionais. O sistema de fluxo permite a determinação de 30 amostras por hora<sup>-1</sup>, e também possibilita diminuir o custo da análise, sendo que o mesmo par de eletrodos pode ser utilizado para cerca de 80

determinações. Este sistema foi avaliado na determinação de alumínio e chumbo mostrando-se adequado à determinação destes elementos em concentrações da ordem de 3 e 5 mg·L<sup>-1</sup>, respectivamente. Este sistema mostrou-se também adequado no desenvolvimento de uma metodologia para determinação de misturas de háfnio e zircônio, que permite quantificar concentrações nas faixas de concentração iguais a 42-125 mg·L<sup>-1</sup> e 10-70 mg·L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esta metodologia foi aplicada na determinação de amostra oriundas de estudos realizados para o desenvolvimento de procedimento de separação de zircônio e háfnio através de estudos realizados com extração líquido-líquido por fase única (108), apresentando excelentes resultados, com erros inferiores a 10%.

O conhecimento básico adquirido na espectroscopia multicanal com o arranjo linear de fotodiodos (RL1024S), e também na construção da interface, sistema de resfriamento, controle e aquisição dos dados gerados por este sensor, possibilitou a construção de dois espectrofotômetros no laboratório do Instituto de Química da UNICAMP e, também o acoplamento deste sensor em um plasma indutivamente acoplado (ICP-AES ) alocado na Universidade Federal de Recife.

Tendo como base os resultados obtidos e pelo fato que modificações pequenas e simples são necessárias no espectrógrafo original, pode-se concluir que o arranjo linear de fotodiodos substitui razoavelmente bem outros detectores mais caros que estão atualmente disponíveis, como os de transferência de carga (CTD - Charge Transfer Device), que incluem os dispositivos acoplados por carga (CCD - Charge Coupled Device) e os dispositivos de injeção de carga (CID - Charge injection Device) (48).

## VII - Perspectivas de Trabalhos Futuros.

Durante este período de trabalho verificou-se as características do espectrógrafo automatizado ao realizar determinações qualitativas e quantitativas.

Na determinação qualitativa um dos procedimentos que necessita de maior atenção do usuário é na consulta das tabelas de comprimento de onda (67-70), para identificar os elementos metálicos presentes em uma amostra. Para eliminar este procedimento, procurou-se dar início ao desenvolvimento de um programa especialista que permitisse identificar os elementos de modo rápido e sem a intervenção do usuário.

O programa especialista está sendo desenvolvido em linguagem TURBO-PROLOG 2.0 de forma a conter inicialmente as linhas persistentes e características de 42 elementos mais comuns encontrados na literatura, as quais podem ser facilmente localizadas em 15 janelas. O programa conterà um banco de dados com as linhas dos elementos presentes nas 15 janelas. As linhas de emissão selecionadas para serem incluídas no banco de dados foram, por segurança, as que se distanciavam por no mínimo 0,1 nm, cerca de três vezes a precisão ( $\pm 0,036$  nm) com que se consegue localizar uma determinada linha de emissão com o equipamento atual. As espécies incluídas no banco de dados foram: Ag, Au, Al, As, Ba, Be, Bi, Ce, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Ti, W, Zn.

O programa se encontra atualmente na fase de término do banco de dados e, assim que estiver pronto, será utilizado para verificar a presença das linhas de

emissão obtidas nas janelas, possibilitando a identificação automática da presença da espécie.

Embora simples, alguns cuidados deverão ser tomados ao se aplicar esta técnica para análise qualitativa. Um deles diz respeito ao tipo e tempo de excitação em que a amostra é submetida. Estes parâmetros provavelmente deverão ser encontrados para diferentes matrizes. O programa deve considerar também a prioridade de observação das 15 janelas de forma a monitorar primeiro aquelas que conteriam as linhas de emissão dos elementos mais voláteis. O programa deve instruir o usuário a repor a amostra ou localizar a fonte de excitação sobre outra região da amostra (por exemplo, ligas) quando não for possível extrair os dados dos elementos voláteis de uma só janela. Este procedimento deve ser utilizado para evitar a não identificação devido a volatilização e/ou formação de espécies refratárias durante o procedimento de varredura das janelas (1-3).

Uma outra etapa a ser realizada, como já citado anteriormente, é a determinação de alumínio solúvel em aços acalmados. O alumínio solúvel contido no aço será extraído pelo processo eletrodissolução anódica (93-101) e, apresentado na fonte de excitação do espectrógrafo através do sistema de fluxo desenvolvido. O alumínio total será determinado diretamente na fonte de excitação, sem a necessidade de pré-tratamento do aço. Este procedimento será de grande importância, pois no processo de siderurgia de obtenção dos aços acalmados é de grande interesse a quantificação imediata tanto do alumínio solúvel como do alumínio total. A rapidez de quantificação destas espécies torna-se necessária para se efetuar correções em seu teor ainda durante o processo de fundição (97-101). O

espectrógrafo automatizado se tornará atrativo na quantificação destas espécies, tendo em vista o custo da análise e velocidade de obtenção dos resultados.

O espectrógrafo automatizado com sua óptica excelente e suas características multielementares poderá ser acoplado a uma fonte de excitação moderna de plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). O acoplamento da fonte de excitação tipo ICP-AES junto ao espectrógrafo tornará o equipamento ainda mais flexível, uma vez que a análise qualitativa da amostra poderá ser feita com o uso da fonte de arco elétrico. Conhecendo previamente os constituintes da amostra e o tipo de matriz a ser analisada, poderá se tomar a decisão de se utilizar na análise quantitativa como fonte de excitação a centelha ou o ICP-AES. Os equipamentos que empregam fontes de plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) apresentam, como é bem conhecido, uma melhor precisão na análise de uma amostra, quando comparado com a centelha.

## VIII. Referências.

1. Török, T.; Mika, J.; and Gegus, E. Emission Spectrochemical Analysis, Adan Hilger, Briston, 1978.
2. Grove, L.E. Analytical Emission Spectroscopy, Marcel Dekker, New York, Part II, 1972.
3. Slavin, M. Emission Spectrochemical Analysis, Wiley-Intercience, New York, 1971.
4. Yudelevich, I.G.; and Troshkova, G.P. Determination of microelements in blood serum using an extration atomic-emission method. *Analisis*, 20, 1992, 341-343.
5. Venkatasubramanian, R.; and Karanjikar, N.P. Spectrochemical determination of metallic pollutants at sub ppm levels in fresh water samples. *Analytical Letters*, 22, 1989, 981-987.
6. Danzer, k.; Wienke, D.; and Wagner, M. Application of chemometric principles for evaluation of emission spectrographic data. *Acta Chimica Hungarica*, 128, 1991, 623-631.
7. Coddling, E.G.; and Horlick, G. Application and AND and Exclusive-Or (XOR) logic operations to the identification of elemental emission spectra measured using a photodiode array direct reading spectrometer. *Applied Spectroscopy*, 27, 1973, 366-370.
8. Godding, E.G.; and Horlick, G. Simultaneous multielement quantitative spectrochemical analysis using a dc arc source and a computer coupled photodiode array spectrometer. *Spectroscopy Letters*, 7, 1974, 33-41.
9. Horlick, G.; Godding, E.G.; and Leung, S.T. Automated direct current arc time studies using a computer-coupled photodiode array spectrometer. *Applied Spectroscopy*, 29, 1975, 48-52.

10. Brett, L.; Stahl, R.G.; and Timmins, K. J. Application of a photodiode array detector to an arc spectrograph. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4, 1989, 333-336.
11. Brett, L.; Kalsi, A.; Cummins, S.; and Thombs, D. Approach to the computer aided interpretation of spectra produced on a diode array system. *Analytical Proceedings*, 28, 1991, 224-231.
12. Pomorey, R.S.; Jalkian, R.D.; and Denton, M.B. Spark spectroscopy using charge transfer devices: analysis, automated systems, and imaging. *Applied Spectroscopy*, 45, 1991, 1120 -1125.
13. Bye, C.A.; and Sheeline, A. Analyte matrix excitation investigations in the high-voltage spark discharge using an echelle/CCD system. *Applied Spectroscopy*, 47, 1993, 2031-2035.
14. Pomeroy, R.S.; Kolczynski, J.D.; and Denton, M.B. Information-based expert systems for atomic emission spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 45, 1991, 1111-1119.
15. Wirsz, D.F.; and Blades, M.W. Application of pattern recognition and factor analysis to inductively coupled plasma optical emission spectra. *Analytical Chemistry*, 58, 1986, 51-57.
16. Danzer, K.; and Wagner, M. Multisignal calibration in optical emission spectroscopy. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 346, 1993, 520-524.
17. Danzer, K.; and Venth, K. Multisignal calibration in spark- and ICP-OES. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 350, 1994, 339-343.
18. Raimundo Jr, I.M. Construção de um espectrofotômetro multicanal e de um analisador automático de fluxo monossegmentado, Campinas, UNICAMP, 1995 (Tese de Doutorado).
19. Jones, D.G. Photodiode array detectors in UV-VIS spectroscopy: Part I. *Analytical Chemistry*, 57, 1985, 1057A-1073A.

20. Vickers, T.J.; Mann, C.k.; and Zhu, J. Hadamard multiplex multichannel spectroscopy to achieve a spectroscopic power distribution advantage. *Applied Spectroscopy*, 45, 1991, 42-49.
21. Poppi, R.J.; Vazques, P.A.M.; and Pasquini, C. Fast scanning hadamard spectrometer. *Applied Spectroscopy*, 46, 1992, 1822-1827.
22. Faires, L.M. Fourier Transforms for analytical atomic spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 58, 1986, 1023A-1034A.
23. Buch, K.W.; and Bush M.A. *Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis*, John Wiley, Ney York, 1990, capítulo 15.
24. Bilhorn, R.B.; Epperson, P.M.; Sweedler, J.V.; and Denton, M.B. Spectrochemical Measurements with multichannel integrating detector. *Applied Spectroscopy*, 41, 1987, 1125-1136.
25. Grossman, W.E.L. A comparison of optical detectors for the visible and ultraviolet. *Journal of Chemical Education*, 66, 1989, 697-700.
26. Talmi, Y. Spectrophotometry and spectrofluometry with the self-scanned photodiode array. *Applied Spectroscopy*, 36, 1982, 1-18.
27. Talmi, Y. Applicability of TV-type multichannel detectors to spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 47, 1975, 658A-670A.
28. Brushwyler, K.R.; Carter, L.D.; and Hieftje, G.M. Flow-injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with a multielement photodiode-array spectrometer. *Applied Spectroscopy*, 44, 1990, 1438-1443.
29. Boumans, P.W.J.M.; and Brouwer, G. Studies of photodiodes and phototransistors as detection devices for multichannel emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 27B, 1972, 247-255.

- 
30. Boumans, P.W.J.M.; Rumphorst, R.F.; Willemsen, L.; and de Boer, F.J. Solid state photodiode system matched to high-gain low-noise d.c. and lock-in amplifiers for use in multichannel emission spectrochemical analysis. *Spectrochimica Acta*, 28B, 1973, 227-240.
  31. Horlick, G.; and Godding, E.G. Simultaneous multielement and multiline atomic absorption analysis using a computer-coupled photodiode array spectrometer. *Applied Spectroscopy*, 29, 1975, 167-170.
  32. McGeorge, S.W.; and Salin, E.D. Control and dynamic range extension of linear photodiode arrays by a single board computer. *Spectrochimica Acta*, 38B, 1983, 633-638.
  33. Bubert, H.; Hagenah, W.D.; and Stüwer, D. Self-scanning silicon photodiode array with microcomputer control. *Spectrochimica Acta*, 34B, 1979, 289-292.
  34. Winge, R.K.; Fassel, V.A.; and Edelson, M.C. Capabilities of a photodiode array based system for cataloguing the atomic emission spectra of the inductively coupled plasma. *Spectrochimica Acta*, 43B, 1988, 85-91.
  35. Franklin, M.; Baber, C.; and Koirtzmann, S.R. Spectral source profiling with a photodiode array. *Spectrochimica Acta*, 31B, 1976, 589-597.
  36. Horlick, G. Characteristics of photodiode arrays for spectrochemical measurements. *Applied Spectroscopy*, 30, 1976, 113-123.
  37. Talmi, Y.; and Simpson, R.W. Self-scanned photodiode array: a multichannel spectrometric detector. *Applied optics*, 19, 1980, 1401-1414.
  38. Buch, K.W.; and Bush M.A. Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis, John Wiley, New York, 1990, p.452-462.

- 
39. Naffrechoux, E.; Fachinger, C.; and Suptil, J. Diode-array ultraviolet detector for continuous monitoring of water quality. *Analytical Chimica Acta*, 270, 1992, 187-193.
  40. Lagesson, V.; and Newman, J.M. Micro-column gas chromatography with ultraviolet detection and identification using a photodiode-array spectrophotometer. *Analytical Chemistry*, 61, 1989, 1249-1252.
  41. Cantet, J.; Labrune, P.; Bergel, A.; and Comtat, M. Spectro-electrochemical measurement of gaseous oxygen. *Analytical Chemistry*, 62, 1990, 1502-1506.
  42. Fultz, M.L.; and Durst, R.A. Investigation of two multicannel image detectors for use in spectroelectrochemistry. *Talanta*, 12, 1983, 933-939.
  43. Tittarelli, P.; and Biffi, C. Vapour-phase behavior of slurries in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, 1992, 409-416.
  44. Tong, S.L.; and Chin, K.S. Simultaneous multielement graphite furnace atomic absorption measurements using photodiode array detector. *Spectrochimica Acta*, 49B, 1994, 459-467.
  45. McGeorge, S.W.; Salin, E.D. Some theoretical and practical considerations to the application of linear photodiode array for inductively coupled plasma emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 40B, 1985, 435-445.
  46. Brushwyler, K.R.; Furuta, N.; and Hieftje. Use of a spectrally segmented photodiode-array spectrometer for inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy. Examination of procedures for the evaluation of detection limits. *Talanta*, 37, 1990, 23-32.
  47. Buch, K.W.; and Bush M.A. Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis, John Wiley, Ney York, 1990, p. 462-429.
  48. Sweedler, J.V. Charge transfer device detectors and their applications to chemical analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 24, 1993, 59-98.

- 
49. Bilhorn, R.B.; and Denton, M.B. Elemental analysis with a plasma emission echelle spectrometer employing a charge injection device (CID) detector. *Applied Spectroscopy*, 43, 1989, 1-6
  50. Horlick, G.; and Godding, E.G. Some characteristics and applications of self-scanning linear silicon photodiode Arrays as detector of spectral information. *Analytical Chemistry*, 45, 1973, 1490-1494.
  51. Instruction Manual. Operating Plane-Grating Spectrograph PGS2, Carl Zeiss, Jena, 1975.
  52. Instruction Manual. Universal Arc Pulse Generator, Carl Zeiss, Jena, 1975.
  53. Instruction Manual. Operating Instruction for Quantitative Spectrochemical Analysis, Carl Zeiss, Jena, 1975.
  54. Ingle Jr., J.D., and Crouch, S.R. *Spectrochemical Analysis*. Printice-Hall, International, 1988, p. 257-272.
  55. Bellato, C.R.; Rohwedder, J.J.R.; Raimundo Jr, I.M. and Pasquini, C. Automation of a plane grating spectrograph. *Journal of Automatic Chemistry*, Aceito para Publicação.
  56. Souza, P.S.; and Pasquini, C. A simple graphical data tablet for spectral input. *Laboratory Microcomputer*, 9, 1990, 77-80.
  57. Cunha, I.B.S.; and Pasquini, C. Automated gravimetric management of solutions Part 1. High-performance microcomputer-controlled gravimetric burette. *Analyst*. 117, 1992, 905-911.

- 
58. Malcome-Lawes, D.J. Microcomputers and Laboratory Instrumentation, Plenum Press, 2<sup>a</sup> ed., London, 1988.
  59. Malcome-Lawes, D.J.; Pasquini, C.; and Wong, K.H. Instrumentation based on microcomputers. 5: A computer operated flow injection analyser. Laboratory Microcomputer, 8, 1989, 44-51.
  60. EG&G Reticon. S-Series Solid State Line Scanners 128, 256, 512 and 1024 Elements, California, USA, 1992.
  61. EG&G Reticon. Operation and Alignment Procedures for RC1000/1001, California, USA, 1992.
  62. Lepla, K.C.; and Horlick, G. Photodiode array systems for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Applied Spectroscopy, 43, 1989, 1187-1195.
  63. Skoog, D.A.; West, D.M. and Holler, F.J. Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, Sixth Edition, 1992, p. 508-534.
  64. RS Data Livrary. Peltier Effect Heat Pumps, 1988, catálogo: 9192.
  65. Volpe, P.L.O. O que são termopilhas, como funcionam e como os químicos podem utilizar estes componentes. Química Nova, 16, 1993, 49-53.
  66. Boucher, E.A. Theory and applications of thermistors. Journal Chemical Education., 44, 1967, A935.
  67. Harrison, G.R. Wavelength Tables, M.I.T Press, London, England, 1969.

- 
68. Brode, W.R. *Chemical Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1943, p. 443-492.
69. Peter, H.; and Sheller, H. *Spectrum Charts for Grating Spectrographs*, Carl Zeiss Jena, 1975.
70. Robinson, J.W. *Handbook of Spectroscopy*, Vol.1, Boca Raton, CRC, 1985, p. 857-877.
71. Buch, K.W.; and Bush, M.A. *Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis*, John Wiley, New York, 1990, p. 104-107.
72. Kuznetsova, A.I.; and Morgulis, T.E. Investigation of internal standardisation for atomic emission spectrometric analysis with direct current arc excitation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3, 1988, 973-977.
73. Barnett, W.B.; Fassel, V.A. Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part B*, 23, 1968, 643-665.
74. Tymchuk, P.; Russel, D.S.; and Berman, S.S. The use of a combination of atom and ion lines as internal standards in general spectrochemical analysis. *Applied Spectroscopy*, 6, 1963, 163-167.
75. Kuznetsova, A.I.; and Morgulis, T.E. Statistical methods of choosing reference elements in emission spectrographic analysis of powdered samples when matrix effects are involved. *Journal Analytical Chemistry of the USSR*, 38, 1983, 1183-1187.
76. Kántor, T.; Erdey, L.; and Szabó-Ákos, Zs. Spectrochemical analysis of hard metals by a rotating disc technique, *Talanta*, 17, 1970, 1199-1203.

- 
77. Ondrick, C.W.; Suhr, N.H.; and Medlin, J.H. Investigation into increasing the precision of a rotating disk-solution technique for the analysis of silicates. *Applied Spectroscopy*, 23, 1969, 111-115.
78. Kopp, J.F.; and Kroner, R.C. A direct-reading spectrochemical procedure for the measurement of nineteen minor elements in natural water. *Applied Spectroscopy*, 19, 1965, 155-159.
79. Suhr, N.H.; and Ingamells, C.O. Solution technique for analysis of silicates. *Analytical Chemistry*, 38, 1966, 730-734.
80. Eardley, R.P.; and Clarke, H.S. Some factors affecting the precision of solution analysis by the rotrode technique. *Applied Spectroscopy*, 19, 1965, 69-72.
81. Paolini Jr, A.; and Kennedy, R.M. Direct spectrographic determination of trace metals in food products by the rotating disc technique. *Applied Spectroscopy*, 16, 1962, 15-19.
82. Heller, H.A.; and Lewis, R.W. Spectrochemical determination of magnesium, iron, silicon, and manganese in titanium metal. *Analytical Chemistry*, 25, 1953, 1038-1042.
83. Delijska, A. Optimization of the spectrographic method with capillary electrodes in solution analysis. *Fresenius'Zeitschrift für Analytische Chemie*. 312, 1982, 523-525.
84. Ohtsuka, S. Spectrographic determination of indium and gallium in cadmium telluride using alumina-cup electrode. *Applied Spectroscopy*, 23, 1969, 115-120.

- 
85. Bevege, E.E.; and Gallion, R.E. Detection and estimation of some trace elements by dc-arc excitation using the vacuum-cup technique. *Applied Spectroscopy*, 21, 1967, 20-22.
86. Bass, S.T.; and Soulati, J. The effect of graphite absorption using vacuum cup eletrodes by spark techniques. *Applied Spectroscopy*, 17, 1963, 14-17.
87. Zink, T.H.; A "vacuum cup" eletrode for the spectrochemical analysis of solutions. *Applied spectroscopy*, 13, 1959, 94-97.
88. Eichhoff, H.J.; and Picard, k. Description of a simple arrangement of metal electrodes for direct spectrochímical investigations of solutions. *Spectrochímical Acta*, 7, 1955, 396-398.
89. Bergamin F<sup>o</sup>, H.; Medeiros, J.X.; Reis, B.F.; and Zagatto, A.G. Solvent extraction in continuous flow injection analysis. Determination of Molybdenum in plant material. *Analytica Chímica Acta*, 101, 1978, 9-16.
90. Pasquini, C.; and Oliveira, W.A. Monosegmented system for continuous flow analysis. Spectrophotometric determination of chromium (VI), ammonia, and phosphorus. *Analytical Chemistry*, 57, 1985, 2575-2579.
91. László, E., Gravimetric analysis, Pargamon Press, Oxford, part II, capítulo 27.
92. Barbiéri, R.S.; Rocha, J.C.; Terra, V.R.; and Marques Netto, A. Método simplificado para determinação gravimétrica de Zircônio e Háfnio com ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos. *Eclética química*, 14, 1989, 101-106.
93. Souza, I.G.; Bergamin F<sup>o</sup>, H.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; and Oliveira, P.V. Análise de aços por espectometria de emissão atômica com plasma após eletrodissolução em sistema de injeção em fluxo. *Química Nova*, 15, 1992, 204-207.

- 
94. Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P.; and Huang, B. On-line electrolytic dissolution of alloys and multi-element determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 251, 1991, 187-190.
95. Souza, I.G.; Bergamin F<sup>o</sup>, H.; Krug, F.J.; Nobrega, J.A.; Oliveira, P.V.; Reis, B.F.; and Giné, M.F. On-line electrolytic dissolution of alloys in flow-injection analysis. Part 3. Multi-elemental analysis of stainless steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 245, 1991, 211-216.
96. Bergamin F<sup>o</sup>, H.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; Nobrega, J.A.; Mesquita, M.; and Souza, I.G. On-line electroctrolytic dissolution of alloys in flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 214, 1988, 397-401.
97. Ohls, K.D. Sample introduction into ICP-OES for metallic samples. *Mikrochim. Acta*, III, 1989, 337-346.
98. Flock, J.; and Ohls, K. On-line ICP emission spectrometric steel analysis combined with an electrolytical flow attack. *Fresenius'Zeitschrift für Analytische Chemie*, 331, 1988, 408-412.
99. Bergamin F<sup>o</sup>, H.; Krug, F.J.; and Zagatto, E.A.G. On-line electrolytic dissolution of alloys in flow-injection analysis. Part 1. Principles and applications in the determination of soluble aluminum in steels. *Analytical Chimica Acta*, 190, 1986, 177-184.
100. Coutinho, C.A.; Arruda, E.C.; and Etrusco, G.S.P. Análise rápida de alumínio solúvel no controle de fabricação de aço acalmado. *Metalurgia-ABM*, 39, 1983, 87-90.

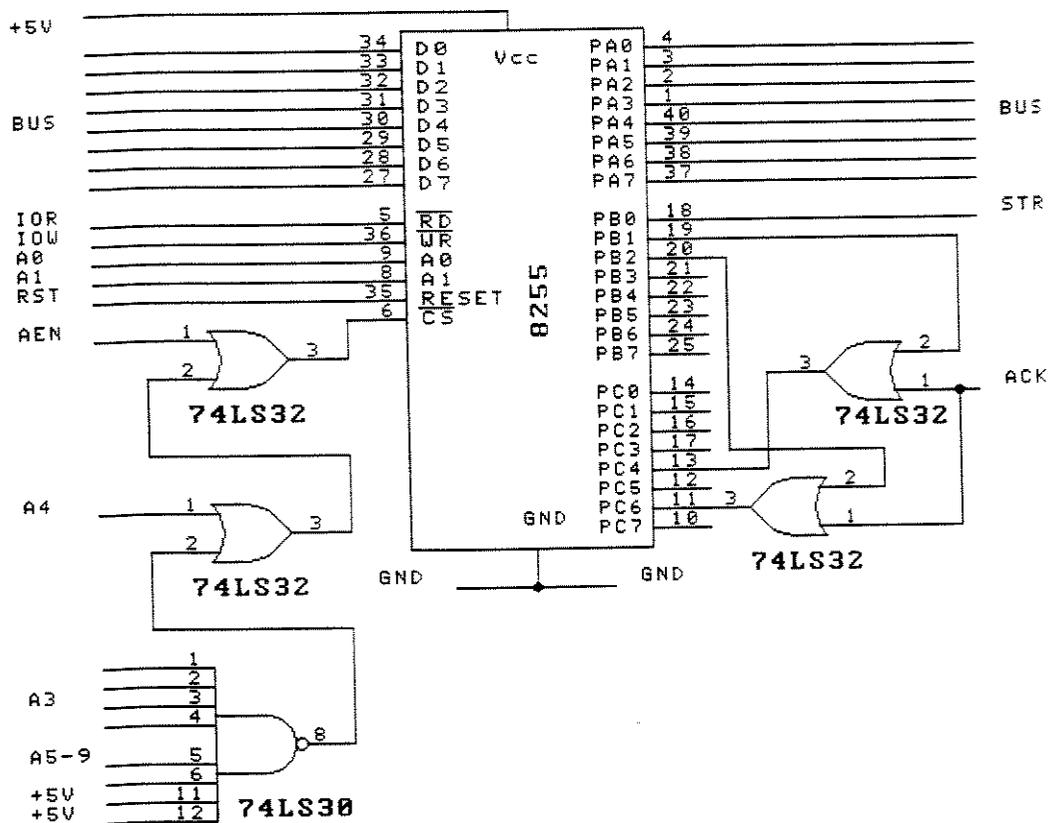
101. Coutinho, C.A.; Azevedo, J.C.; and Arruda, E.C. Análise rápida de alumínio solúvel para controle de processo de fabricação de aços acalmados ao alumínio e alumínio-silício. *Metalurgia-ABM*, 37, 1981, 683-686.
102. Caroli, S.; Alimonti, A.; and Petrucci, F. On-line preconcentration and determination of trace elements by flow injection-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 248, 1991, 241-249.
103. Mukherji, A.K.; *Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium*. Pergamon Press, Oxford, 1970.
104. Clark, R.J. H.; Bradley, D.C.; and Thornton, P. *The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*. Pergamon Press, Oxford, 1975.
105. Serbinovich, V.V.; Antonovich, V.P.; and Pshetakovskaya, N.A. Determination of zirconium and hafnium in the presence of one another. *Journal Analytical Chemistry of the USSR*, 41, 1986, 867-881.
106. Brookes, A.; and Townshend, A. Studies on the analytical chemistry of hafnium and zirconium. *Analyst*, 95, 1970, 529-534.
107. Feldman, C. Direct spectrochemical analysis of solutions using spark excitation and the porous cup electrode. *Analytical Chemistry*, 21, 1949, 1041-1046.
108. Zamora, P.P., Estudos de separação de zircônio e háfnio através de extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona, Campinas, UNICAMP, 1995 (Tese de Doutorado).
109. Horowitz, P.; and Hill, W. *The art of electronics*. Cambridge University Press, New York, 1980, p.24-27.

## IX. Apêndices.

### IX.1 - Circuito Eletrônico da Porta de Comunicação de Dados.

A comunicação digital de dados entre o microcomputador (IBM-386DX) e o decodificador de endereços da interface é feita através de uma porta do usuário de comunicação bidirecional programável similar aquela previamente descrita (56-59). A porta de comunicação de dados é composta pelo circuito integrado 82C55A-2 associada a uma lógica formada por portas tipo NAND (74LS30) e OR (74LS32) como mostrado na figura IX.1. Um cartão apropriado, contendo este sistema, é conectado dentro do microcomputador em um de seus terminais de expansão ("slot").

A porta A de comunicação da 8255 é composta de oito linhas de dados que operam de modo bidirecional, formando o barramento de dados (BUS). A porta B e C e a lógica a elas associadas são responsáveis pelo sincronismo (STR e ACK) da transferência de dados entre o microcomputador e o instrumento. Deste modo, o 8255 é configurado para trabalhar em regime de "handshaking" sendo que o microcomputador envia um sinal de "strobe" (STR) (bit PB0 da porta B) a cada conjunto de oito bits (BUS da porta A) e aguarda um pulso de "acknowledge" (ACK) (bits PC4 e PC6 da porta C) proveniente do instrumento, após cada operação de envio de dados ou efetivação de leitura de dados.



**Figura IX.1:** Esquema eletrônico da porta do usuário de comunicação programável, utilizada no sistema de interfaceamento, tendo como componente principal uma porta de comunicação programável 8255.

## IX.2 - Circuito Eletrônico do Decodificador de Endereços.

O decodificador de endereços é responsável pelo direcionamento dos dados provenientes do microcomputador para os diversos componentes de controle do espectrógrafo e de aquisição de dados, e foi construído conforme descrito anteriormente (58, 59) e mostrado na figura IX.2.



O decodificador de endereço é constituído de um "flip-flop" (4013), por portas tipo NOR (4001), NAND (4068), inversoras (4069) e um "lacth" (L0) (74LS373) e, está interligado ao microcomputador através da porta de comunicação de dados 8255.

A operação de direcionamento dos dados se inicia quando o microcomputador gera um pulso na linha de "strobe" (STR). Este pulso é direcionado pelo "flip-flop" e pela lógica a ele associado, para o "lacth" de endereçamento (L0) permitindo que o endereço, previamente colocado no barramento de dados (BUS), seja acessado pelo "lacth" ficando, então, armazenado. Imediatamente o sistema gera um pulso na linha "acknowledge" (ACK), o qual é interpretado pelo microcomputador como a confirmação da chegada do endereço. A seguir um dado é colocado, via a porta de comunicação de dados, no barramento de dados (BUS) e um novo pulso na linha "strobe" (STR) libera o endereço inicialmente armazenado no "lacth" de endereçamento (L0), permitindo habilitar um dispositivo seleccionado. Este dispositivo recebe o dado enviado, que está presente no barramento de dados (BUS). Novamente, um pulso retorna através da linha "acknowledge" (ACK) indicando o final da conversão.

O "lacth" de endereçamento (L0) (74LS373) foi usado para endereçar 5 componentes da interface. Uma de suas linhas de endereço 251 e correspondendo ao bit 5 (P15) é empregada para o controle de aquisição de dados de um conversor de sinais analógico/digital de 12 bits (marca Analog Devices AD-7672). As outras quatro linhas de endereço 254, 253, 247 e 239 correspondendo ao bit 7 (P19), 6 (P16), 4 (P12), 3 (P9) são conectadas a outros "latches" de controle L1, L2, L3 e L4, respectivamente, que funcionam como unidade de comunicação de dados entre os

componentes do circuito. O "latch" de controle (L1) é empregado para gerar os pulsos necessários para um motor de passo utilizado no movimento da rede de difração e acionar o rele eletromagnético (RL3) que liga e desliga a alimentação do motor. O "latch" de controle (L2) gera os pulsos necessários para as linhas de controle ("clock" e início de varredura "start") para as placas (RC1000/1001) que controlam o arranjo linear de fotodiodos e fornecem os sinais de controle de liga/desliga para a fonte de excitação (reles eletromagnéticos RL1 e RL2). O "latch" de controle (L3) é usado para entrada do sinal de nível lógico TTL provenientes das chaves ópticas usadas no posicionamento da rede de difração e do injetor utilizado no sistema de fluxo. O "latch" de controle (L4) é empregado para reter os quatro bits menos significativos vindos do conversor A/D.

### **IX.3 - Circuito Eletrônico de Conversão Analógico para Digital.**

Os sinais analógicos colocados na saída de vídeo da placa de controle RC1000 do arranjo linear de fotodiodos, são convertidos para digitais com auxílio de um conversor analógico/digital (A/D) de 12 bits marca Analog Devices AD 7273KN-3, que apresenta uma velocidade de conversão de  $3\mu\text{s}$ .

O conversor A/D atua para tensões nominais positivas entre 0 e 5 V, geradas na saída de vídeo da placa de controle RC1000. A precisão do conversor A/D e a consequente manutenção de sua resolução de 12 bits, está relacionada com a precisão da fonte de referência usada. Deste modo, utilizou-se a fonte de referência

marca Analog Devices AD 588 para mantê-lo dentro desta faixa, adequada para aplicações que requerem 12 bits de resolução.

A conversão, além do A/D e da fonte de referência, inclui também um "lacth" 74LS373 e um monoestável duplo 4528, como mostrado na figura IX.2.

O A/D gera em sua saída 12 bits no entanto, a interface transfere somente 8 bits de cada vez, sendo, deste modo, necessário o uso do "lacth" (L4) para armazenar os 4 bits menos significativos desta conversão para posterior leitura pelo microcomputador.

O sistema de conversão inicia quando a A/D recebe em seu pino 20 ("read") e 19 ("chip select") o sinal de endereço [251 e correspondendo ao bit 5 (P15)] enviado pelo "lacth" (L0) do decodificador de endereços. Este mesmo sinal é endereçado para habilitar a entrada do "lacth" (L4), de modo a armazenar os 4 bits menos significativos. Terminada a conversão, o pino 21 ("busy") do A/D passa de nível lógico baixo para alto indicando o final da conversão e, gerando através do monoestável duplo (4528) o sinal de controle (ACK) para a porta do usuário, indicando, assim, que os 8 bits mais significativos estão prontos para a leitura pelo microcomputador. Após a realização desta tarefa, o microcomputador envia novamente um segundo sinal de endereço [247 e correspondendo ao bit 3 (P12)] que é direcionado para o "lacth" (L4) liberando para a leitura os 4 bits menos significativos da conversão do A/D, previamente armazenados.

No processo de conversão o tempo gasto para realizar uma única leitura do sinal gerado na saída de vídeo placa RC1000 é da ordem de 122  $\mu$ s, deste modo, para realizar a leitura dos sinais gerados para os 1024 diodos o tempo gasto é de

125 ms. A medida do tempo de conversão foi obtida com auxílio de um osciloscópio (marca Hitachi, modelo V660).

O conjunto de dados gerados é armazenado pelo microcomputador em duas variáveis e somadas pelo programa desenvolvido. A somatória das variáveis é feita no sub-programa readarray (mostrado no apêndice IX.10) pela seguinte equação:

$$mspeci!(n) = (dl\% * 16) + di\%$$

Onde, dl% é o valor dos 8 bits mais significativos e o di% é o valor dos 4 bits menos significativos. Quando o A/D apresenta sua entrada analógica (pinos 1 e 24) com a voltagem máxima de +5,0V, o valor de dl% e di% ficam iguais a 255 e 15, respectivamente. O valor de mspeci!(n) para esta leitura fica, então, igual a 4095, equivalendo ao total dos 12 bits. A matriz mspeci!(n) conterà o valor para as 1024 intensidades referentes a leitura de cada diodo do arranjo linear, que será utilizada na construção gráfica do espectro de emissão.

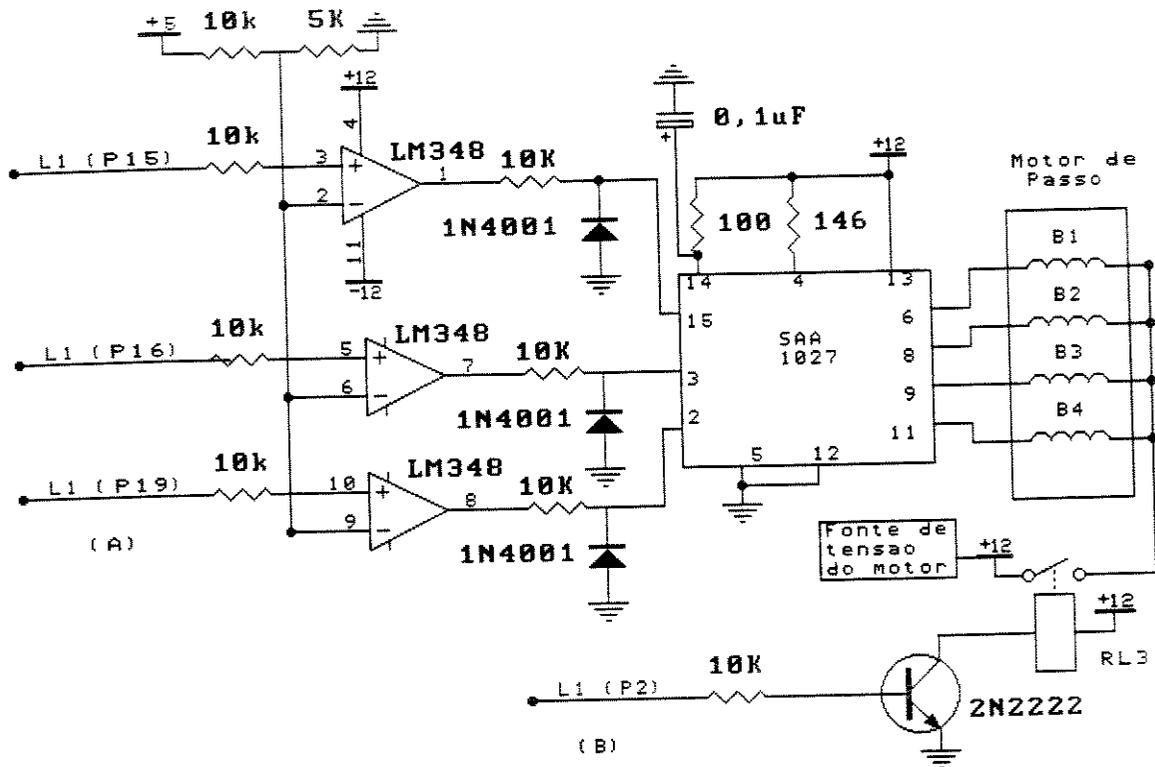
Para testar a eficiência do conversor A/D foi utilizado uma fonte externa com três pilhas de 1,5 V ligadas em série, perfazendo um total de 4,5V. Esta voltagem foi variada de 0 a 4,5 V por meio de um potenciômetro. Os valores de conversão analógico/digital para esta faixa de voltagem, foram impressos na tela do microcomputador por meio do programa desenvolvido e apresentaram-se com precisão compatível com a resolução do conversor (desvio padrão de  $\pm 1$  mV).

## IX.4. Circuito Eletrônico de Controle do posicionamento da Rede de Difração.

O controle do motor de passo utilizado para o posicionamento angular da rede de difração foi feito através do circuito mostrado na figura IX.3A. Este circuito apresenta-se ligado no bit 7 (P19), 6 (P16) e 5 (P15) do "latch" de controle (L1) da interface. O controle da velocidade e sentido de rotação do motor de passo é realizado pelo endereçamento contínuo e envio de níveis lógicos altos e baixos ao circuito integrado SAA 1027 marca Philips.

O circuito integrado SAA 1027 gera em sua saída a sequência correta de pulsos necessários para acionar duas a duas e alternadamente as quatro bobinas (B1, B2, B3 e B4) do motor de passo. Para isto necessita em suas entradas de nível lógico alto maior que +7,5V e nível baixo menor que +4,5V. Estes níveis são obtidos por meio de amplificadores operacionais (LM348) que geram uma saída de +12V e -12V para os níveis lógicos de entrada alto e baixo, respectivamente. Como a saída dos amplificadores operacionais se aproxima de -12V quando recebe um nível lógico baixo, é necessário utilizar um diodo protetor (1N4001) entre a saída dos operacionais e o terra. Os diodos limitam a tensão de níveis baixos de acesso ao circuito integrado SAA 1027 em aproximadamente -0,7V na oscilação negativa, tornando esta tensão apropriada.

Uma fonte de tensão de +12V foi construída para acionar somente o motor de passo, de modo a não sobrecarregar a fonte de tensão que alimenta a interface. Esta fonte foi elaborada usando um regulador de tensão 7812 apresentando seu

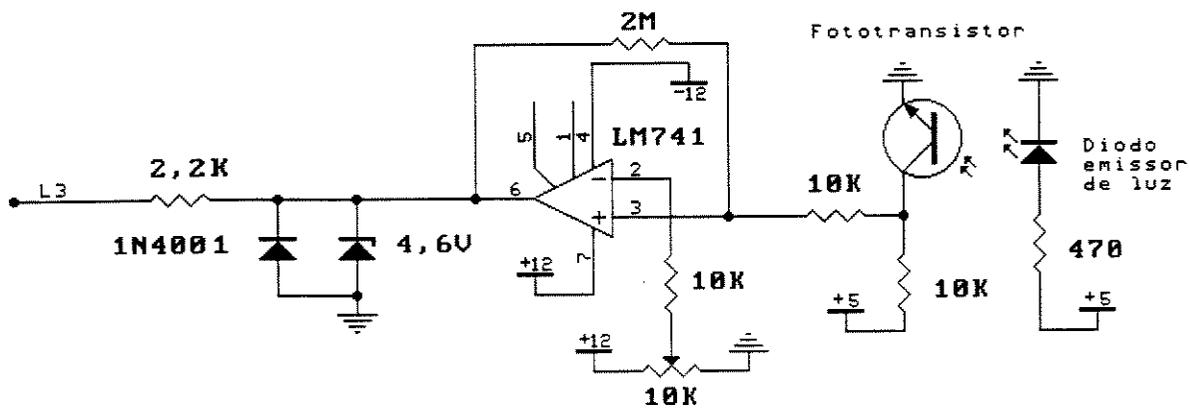


**Figura IX.3:** A, Circuito eletrônico de controle da rede de difração e, B, circuito eletrônico utilizado para ligar e desligar o motor de passo.

circuito similar ao utilizado na fonte de tensão da interface descrita no apêndice IX.8. A saída de +12V desta fonte, passa por um rele eletromagnético (RL3) que apresenta-se ligado no bit 0 (P2) do "latch" de controle (L1) da interface pelo circuito mostrado na figura IX.3B. Assim, quando esta linha de endereçamento passa seu nível lógico de baixo-alto, o transistor (2N222) aciona o rele eletromagnético, que por sua vez deixa passar a tensão de +12V para o motor de passo. Isto foi feito devido ao motor drenar uma grande quantidade de corrente e proporcionar o aquecimento da fonte. Assim, quando a rede de difração está em sua posição inicial de 200 nm, o motor permanece desligado, mesmo com a interface ligada. Quando se inicia a operação de obtenção de espectros, o motor de passo é imediatamente ligado.

## IX.5. Circuitos Eletrônicos Utilizados com as Chaves Ópticas Reflexivas para o Controle do Posicionamento Inicial da Rede de Difração.

A Figura IX.4 mostra o circuito eletrônico necessário para se extrair os sinais lógicos das chaves ópticas reflexivas, cujo estados podem ser acessados pelo microcomputador através dos bits 6 (P17) e 7 (P18) do "latch" de controle (L3) da interface, e empregados para o controle de posicionamento inicial da rede de



**Figura IX.4:** Circuito eletrônico para transformação do sinal gerado pela chave óptica para nível lógico TTL.

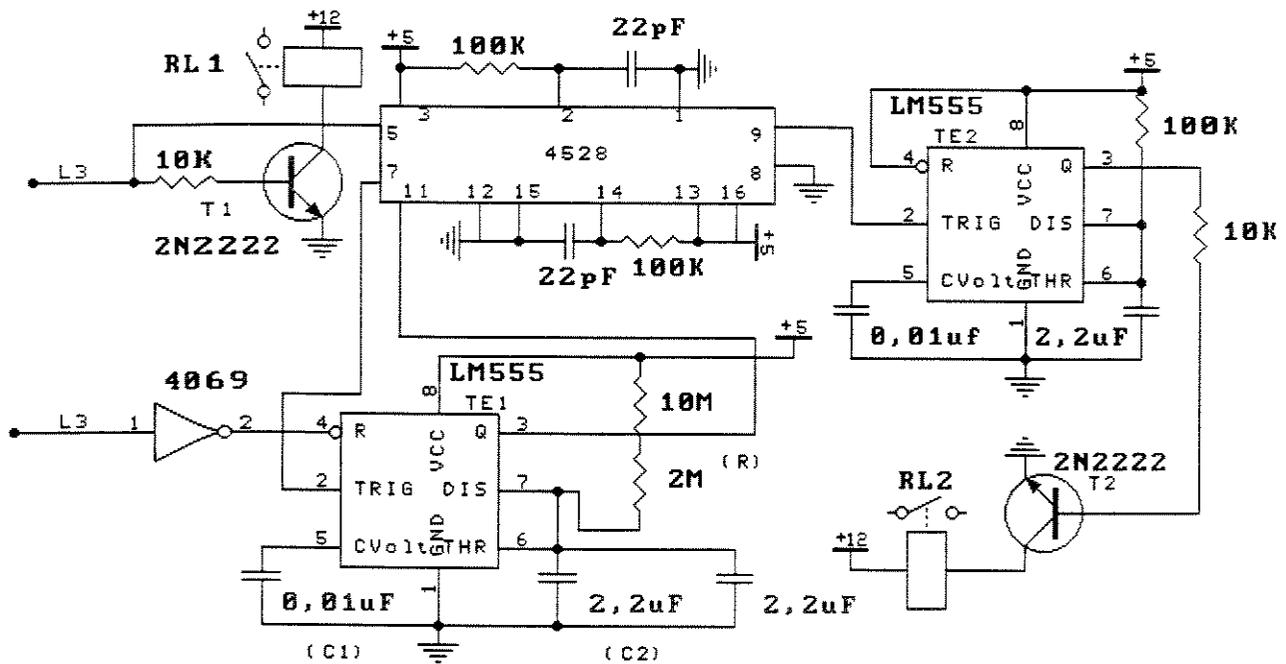
difração quando se inicia uma nova varredura espectral. As chaves ópticas são alocadas defronte a um disco CD (compact disc) e defronte ao suporte da base da rede de difração, os quais apresentam uma marca (descrito na página 44). A chave óptica de reflexão apresenta, na mesma face, um diodo que emite na região do infravermelho e um fototransistor sensível a esta faixa de comprimento de onda frequência. Quando na presença da marca feita na superfície reflexiva do disco CD ou a da base da rede, a intensidade de luz (890 nm) recebida pelo fototransistor através da reflexão é diminuída proporcionando uma transição de aproximadamente 200 mV. Esta transição é suficiente para proporcionar no comparador, formado pelo amplificador operacional LM 741 (ao qual é apresentada em sua entrada inversora, uma tensão de referência adequada) um estado de saída de nível alto de +12V. Após ter ocorrido esta transição a saída do comparador apresenta um estado de nível baixo de -12V. A saída deste comparador apresenta-se ligado no "latch" de controle (L3) da interface, sendo necessário utilizar como protetores um diodo zener (+4,6V) e um diodo (1N4001) entre a saída do amplificador operacional e o terra. Estes diodos limitam a tensão dos níveis altos e baixos de acesso ao "latch" de controle (L3) em aproximadamente +4,6V e -0,7V, respectivamente. Evitando danos ao "latch" e adequando os níveis de tensão a lógica TTL.

## **IX.6. Circuito Eletrônico Utilizado com a Chave Óptica de Transmissão para o Controle da Posição do Injetor Empregado no Sistema de Fluxo.**

A chave óptica de transmissão apresenta a mesma configuração interna da chave óptica de reflexão, apenas o diodo que emite na região do infravermelho e o fototransistor sensível a esta frequência apresentam-se dispostos um em frente ao outro. Esta chave óptica foi acoplada defronte a um injetor tipo proporcional modificado (descrito na página 88), e que contém uma pequena haste fixada em sua parte móvel. Deste modo, quando o injetor passa da posição de amostragem para a de introdução de amostra, a haste fica entre o diodo e o fototransistor impedindo a passagem da luz, e proporcionando uma transição de aproximadamente 250 mV. Esta transição é transformada em níveis lógicos TTL, por meio de um circuito eletrônico similar ao mostrado na figura IX.4 e descrito para a chave óptica reflexiva. Os níveis lógicos são apresentados no bit 5 (P14) do "latch" de controle (L3) da interface, sendo que o microcomputador identifica a sua mudança e inicia a contagem de tempo que a amostra leva para chegar na fonte de excitação e acioná-la.

## **IX.7. Circuito Eletrônico de Controle da Fonte de Excitação.**

Para ligar e desligar a fonte de excitação é utilizado o circuito mostrado na figura IX.5. Este circuito foi montado com um sistema de segurança que permite ligar



**Figura IX.5:** Circuito de controle da fonte de excitação.

e desligar automaticamente a fonte de excitação após ter decorrido um intervalo de tempo de 58 segundos em que esta foi acionada. Isto é feito para evitar que a fonte permaneça ligada caso ocorram, por exemplo, variações bruscas de tensão e o microcomputador perca o controle sobre a interface.

O rele eletromagnético (RL1) apresenta-se ligado ao bit 4 (P12) do “latch” de controle (L2) da interface. Esta linha de endereçamento quando acessada sofre uma transição de nível lógico baixo-alto-baixo, e é apresentada a base do transistor T1 (2N2222), que atua como chave para acionar o rele (RL1) que liga a fonte de excitação.

O monoestável duplo (4528) recebe imediatamente a transição que aciona o rele (RL1) em seu pino 5, e proporciona em seu pino 7 uma transição invertida. Esta

transição serve como um disparo para acionar a contagem de tempo pelo temporizador LM555 (TE1). O LM555 (TE1) ao receber esse pulso descarrega os capacitores  $C_1$  e  $C_2$  até  $1/3$  da voltagem de entrada (+5V) e coloca a sua linha 3 em nível lógico alto.

O LM555 (TE1) atua como relógio em função do tempo que leva para carregar esses capacitores a  $2/3$  da voltagem de entrada (+5V), e é dada pela função de tempo  $1,1 \cdot R \cdot (C_1 + C_2)$  (109). Após esse tempo a sua linha 3 passa a nível lógico baixo, e é gerado uma transição de nível lógico alto-baixo-alto no pino 9 do monoestável duplo (4528) que dispara o LM555 (TE2). O LM555 (TE2) apresenta o seu circuito montado de modo que leva apenas 0,2 s para proporcionar em seu pino 3 a transição de nível lógico baixo-alto-baixo. Esta transição é apresentada ao transistor TE2 que funciona como uma chave para o rele (RL2) que desliga a fonte de excitação.

Para o rele (RL2) desligar a fonte de excitação antes dos 58 s, quando aplicado uma transição de nível lógico baixo-alto-baixo no bit 5 (P15) do "latch" de controle (L2), que é invertido através de um porta inversora (4069), e apresentado ao pino 4 do LM555 (TE1). Esta transição recomeça a contagem de tempo e coloca o seu pino 3 em nível lógico baixo e imediatamente é proporcionada a transição ao monoestável duplo (4528) que por sua vez aciona o LM555 e desliga a fonte de excitação.

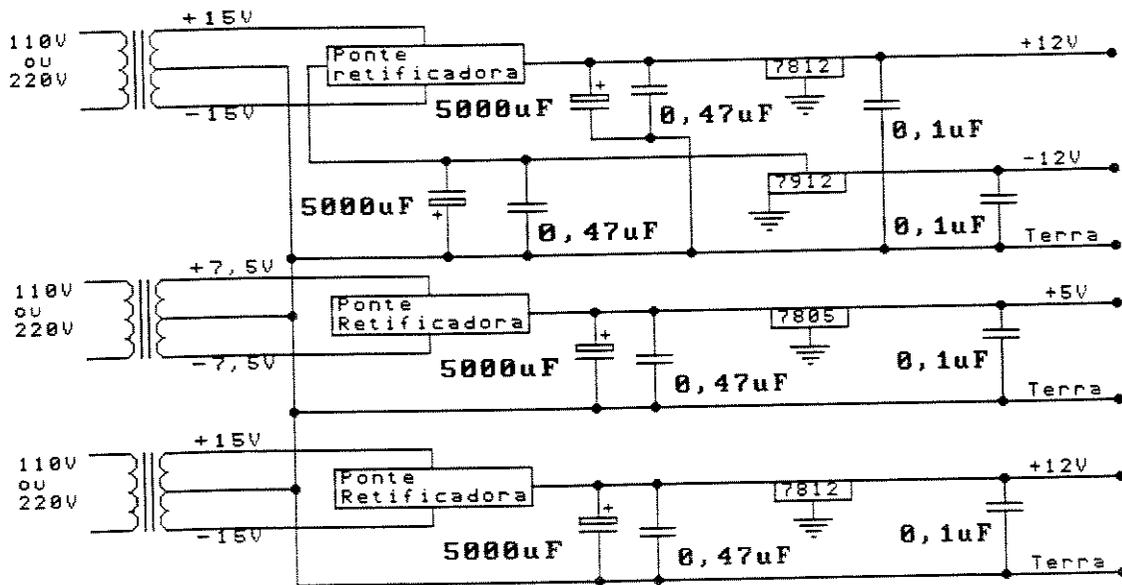
As saídas dos reles eletromagnéticos (RL1 e RL2) foram conectadas nos terminais internos das chaves do espectrógrafo utilizadas, para executar essas operações manualmente, de forma que os comandos manuais não fossem alterados.

## IX.8 - Circuito Eletrônico da Fonte de Tensão da Interface e do Arranjo Linear de Fotodiodos.

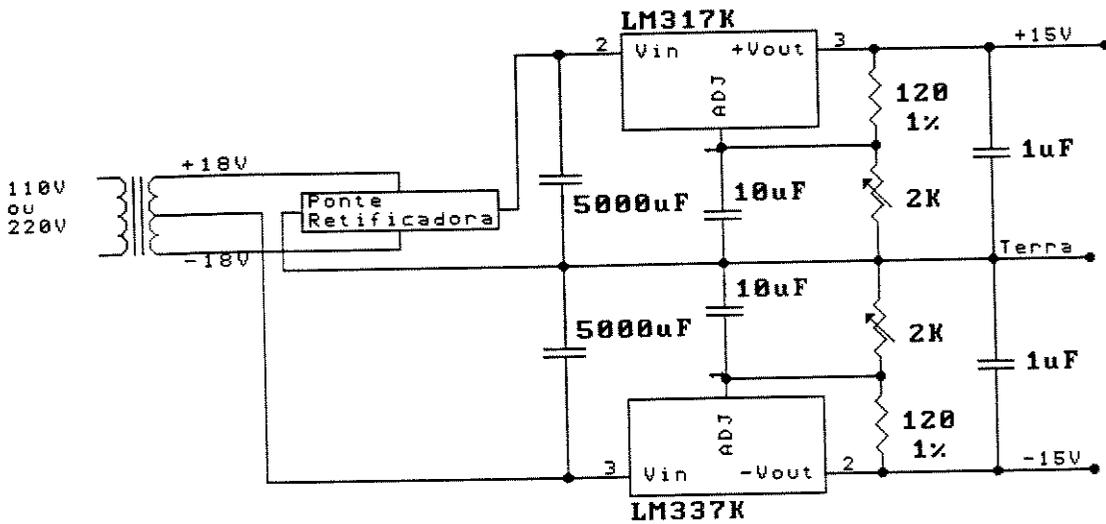
A fonte de tensão para alimentação da interface foi elaborada como mostrado na figura IX.6A. Esta fonte fornece as tensões de corrente contínua de +5V, -12V, +12V necessárias para alimentar os circuitos da interface e uma tensão suplementar de +12V que é utilizada individualmente para alimentar o motor de passo. Estes níveis de tensão são mantidos por meio de reguladores de voltagem 7805, 7812 e 7912. Para diminuir a níveis adequados a flutuação ("ripple") da corrente contínua, a fonte foi construída com os capacitores eletrolíticos de 5000  $\mu\text{F}$  e de tântalo de 0,47  $\mu\text{F}$  antes dos reguladores de voltagem e capacitores de tântalo de 0,1  $\mu\text{F}$  após os reguladores de voltagem.

A figura IX.6B mostra a fonte de tensão para o arranjo linear de fotodiodos, que foi elaborada tendo em vista as especificações que constam nos catálogos fornecidos pelo fabricante do sensor (61) (EG&G Reticon "ripple"  $\leq 1$  mv). As placas de circuito integrado fornecidas pelo fabricante (RC1000/1001) operam com tensões de +5V, +15V e -15V e o circuito interno apresenta-se separado em seções digital e analógica. Para proporcionar menor ruído de operação, as tensões para as seções digital e analógica devem ser fornecidas por fontes individuais.

A fonte de tensão para a seção digital fornece as tensões de corrente contínua



A



B

Figura IX.6: A, Circuito da fonte de alimentação para a interface e B, circuito da fonte de tensão para seção analógica de alimentação do arranjo linear de fotodiodos.

de +5V, +15V e -15V e foi construída de forma convencional como descrito para a interface, empregando-se reguladores da 7805, 7815 e 7915, respectivamente.

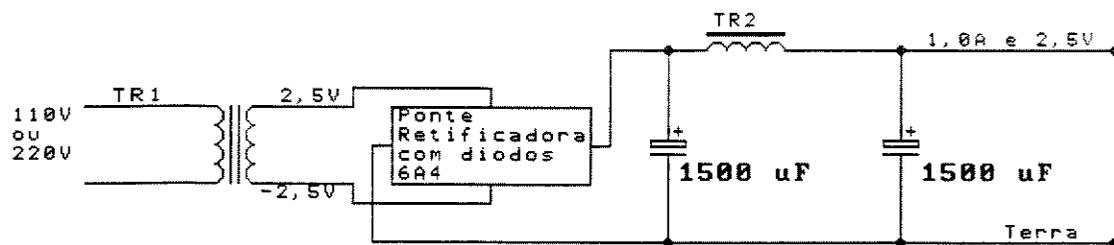
Para obter as tensões dentro das especificações para a fonte de tensão da seção analógica, foram utilizados os reguladores variáveis de voltagem LM317K e LM337K. Estes reguladores apresentam ótima rejeição a flutuações da corrente contínua e a vantagem de ajustar a tensão a níveis desejados por meio de um resistor variável ligado em um de seus terminais. Deste modo, a fonte de tensão da seção analógica foi dimensionada para regular as tensões de saída de 1 a 17V. As tensões de +15V e -15V são ajustadas pelos resistores variáveis de 2 K $\Omega$  ligados aos terminais de ajuste do LM 317K e LM 337K, respectivamente.

## **IX.9 - Circuito Eletrônico da Fonte de Corrente para os elementos "Peltier".**

O sistema de resfriamento do circuito integrado do arranjo linear de fotodiodos utiliza quatro elementos "Peltier". Foram elaboradas duas fontes de corrente como mostrado na figura IX.7. Cada fonte de corrente alimenta dois elementos "Peltier" ligados em série. O fabricante do "Peltier" (64) fornece que a corrente e tensão máxima para estes elementos são de 1,2A e 0,48V e a resistência interna é da ordem de 0,32  $\Omega$ . A eficiência do sistema de resfriamento dos "Peltier" aumenta, com o aumento da corrente fornecida, assim, elaborou-se uma fonte de corrente de 1,0 A e 2,5 V. Embora, a voltagem ultrapasse o valor máximo de 0,48 V, quando são ligados os dois elementos "Peltier" em série ocorre uma queda de tensão para 0,45V e

também a corrente decai para 700 mA. Deste modo, ficando dentro das especificações fornecidas pelo fabricante.

A fonte de tensão elaborada para permitir obter em sua saída uma tensão baixa (2,5V) e uma corrente alta (1,0A), utiliza um transformador de tensão (TR1) de 110 V ou 220V para 2,5V e, esta tensão produz através de um transformador indutor (“Choke”) (TR2) uma corrente de 1,0A (109).



**Figura IX.7:** Circuito eletrônico da fonte de corrente dos elementos “peltier”.

## IX.10 - Programa Desenvolvido.

Neste apêndice são mostradas algumas das principais subrotinas utilizadas no programa de controle e aquisição de dados gerados pelo arranjo linear de fotodiodos, construção gráfica do espectro de emissão, controle da rede de difração e acionamento da fonte de excitação. Os subprogramas mencionados e não descritos neste apêndice, podem ser obtidos através de solicitação ao autor.

### - Constantes utilizadas para o controle da porta do usuário (58).

```
CONST contr% = 1003, PA% = 1000, PB% = 1001, PC% = 1002
CONST OHSTR% = 3, OLSTR% = 2, IHSTR% = 5, ILSTR% = 4
CONST IACK% = 32, OACK% = 128, HILL% = 255
CONST ADC% = 239, dacd% = 223, daci% = 191
CONST iof% = 1 ' habilita/desabilita a interface. 1 = habilita, 0 = desabilita.
```

- Programa da porta do usuário 8255 (56-59).

```
OUT contr%, 193: OUT PA%, HILL%: OUT PB%, OHSTR%
```

### - Sincronismo inicial de comunicação entre a interface e o microcomputador.

```
SUB instep
IF iof% = 0 THEN EXIT SUB
tsend: GOSUB send: GOSUB send: GOSUB send: z = 0
tag: IF (INP(PC%) AND OACK%) > 0 THEN GOSUB send: GOTO ntest
z = z + 1: IF z <= 100 THEN GOTO tag
GOSUB send: z = 0
tag1: IF (INP(PC%) AND OACK%) > 0 THEN GOSUB send: GOTO ntest
z = z + 1: IF z <= 100 THEN GOTO tag1
fail1: mess$ = "INTERFACE NOT OPERATING - is it on? PRESS <RET>"
BEEP
CALL message(23, 8, mess$)
GOTO tsend
ntest:
GOSUB send: GOSUB send
IF (INP(PC%) AND OACK%) > 0 THEN GOTO fail1 ELSE EXIT SUB
send:
OUT PB%, OHSTR%: OUT PA%, 255
OUT PB%, OLSTR%
OUT PB%, OHSTR%
RETURN
END SUB
```

**- Envio de endereço de dado de controle pelo microcomputador para interface.**

```

SUB outda (ad%, bytetosend%)
CALL instep
IF iof% = 0 THEN EXIT SUB
OUT PB%, OHSTR%
OUT PA%, ad%
OUT PB%, OLSTR%
WHILE (INP(PC%) AND OACK%) = 0: WEND
OUT PB%, OHSTR%
OUT PA%, bytetosend%
OUT PB%, OLSTR%
WHILE (INP(PC%) AND OACK%) = 0: WEND
OUT PB%, OHSTR%
OUT PA%, HILL%
END SUB

```

**- Envio de endereço pelo microcomputador e recebimento de dados da interface.**

```

SUB readinter (ad%, di%)
OUT PB%, OHSTR%
OUT PA%, ad%
OUT PB%, OLSTR%
WHILE (INP(PC%) AND OACK%) = 0: WEND
OUT PB%, OHSTR%
OUT PA%, 255
OUT PB%, IHSTR%
OUT PB%, ILSTR%
WHILE (INP(PC%) AND IACK%) = 0: WEND
di% = INP(PA%)
OUT PB%, IHSTR%
END SUB

```

**- Antes do tempo de integração, anula as cargas associadas aos capacitores dos 1024 fotodiodos do arranjo.**

```

SUB zero (ad%, chsl%, chsh%, clsh%, clsl%)
Call initiarray (ad%, chsl%, chsh%, clsh%, clsl%) 'Ver comentários abaixo.
  FOR n = 1 TO 1024
    FOR Q = 1 TO 30: NEXT
    mspeci!(n) = 0
    CALL outda(ad%, chsl%) '0000 0010 'Atraso para sincronizar os sinais de 'clock'
    CALL outda(ad%, clsl%) '0000 0000 'Zera a matriz.
  NEXT
END SUB

```

**- Após o tempo de integração, realiza a leitura dos dados gerados pelo 1024 fotodiodos do arranjo e armazena na matriz mspeci!().**

```

SUB readarray (ad%, chsl%, chsh%, clsh%, clsl%)
Call initiarray (ad%, chsl%, chsh%, clsh%, clsl%) 'Ver comentários abaixo.
FOR n = 1 TO 1024 'Realiza as 1024 leituras.
CALL readinter(251, di%) 'Ver comentarios acima.
di% = di%
CALL readinter(247, di%)
mspeci!(n) = (di% * 16) + di% 'Armazena os dados com 12 bits de resolução
'na matriz mspeci!().
CALL outda(ad%, chsl%) 'Linha de "clock" em nível lógico alta.
CALL outda(ad%, clsl%) 'Linha de "clock" em nível lógico baixo.
NEXT
END SUB

```

**- Gera o primeiro pulso "start" em conjunto com os quatro pulsos de "clock" antes de iniciar a leitura dos 1024 fotodiodos.**

```

Call initiarray (ad%, chsl%, chsh%, clsh%, clsl%)
CALL outda(ad%, 0) 'Número binário conduzido para saída do "lacth"
CALL outda(ad%, chsl%) '0000 0010, "clock" em alto e "start" em baixo.
CALL outda(ad%, clsl%) '0000 0000, "clock em baixo e "start" em baixo.
FOR Q = 1 TO 20: NEXT 'Atrasos para por em sincronismo o clock e o start
CALL outda(ad%, clsh%) '0000 0001, "clock" em baixo e "start" em alto.
CALL outda(ad%, chsh%) '0000 0011, "clock" em alto e "start" em alto.
CALL outda(ad%, clsh%) '0000 0001, "clock" em baixo e "start" em alto.
FOR Q = 1 TO 20: NEXT
CALL outda(ad%, clsl%) '0000 0000, "clock" em baixo e "start" em baixo.
CALL outda(ad%, chsl%) '0000 0010, "clock" em alto e "start" em baixo.
CALL outda(ad%, clsl%) '0000 0000, "clock" baixo e "start" em baixo

```

**- Realiza a seleção do tempo de integração e pré-aquecimento.**

```

SUB readspc (flagreadspc%)
flagexit% = 0
flagraph = 0
flagconcentint% = 0
flagspread% = 0
ad% = 239 'Endereços do "lacth" para gerar os sinais de "start" e de "clock".
chsl% = 2 'ch = "clock" alto, cl = "clock" baixo.
chsh% = 3 'sh = "start" alto' sl = "start" baixo.
clsh% = 1
clsl% = 0
VIEW: WINDOW

```

```

CLS 0
title$ = "TEMPO DE INTEGRAÇÃO"
CALL boxprog(title$)           'Coloca a cor na tela e moldura a seu redor.
janela:
LOCATE 3, 34: PRINT "NÚMERO DA JANELA = "; wind; 'Mostra o número da janela
                                           'que esta sendo lida.
LOCATE 15, 25: PRINT "TEMPO DE INTEGRACÃO = "; CALL namedit(temp$, 2, 15, 50)
LOCATE 18, 25: PRINT "TEMPO DE PRÉ-AQUECIMENTO (seg) = "; CALL namedit(tempi$,
2, 18, 47)
LOCATE 22, 25: PRINT "SUBTRAIR O SINAL DE FUNDO [Y/N] "
temp = VAL(temp$)
tempi = VAL(tempi$)
whitespc% = 0
new:
CALL waitkey(bkey$)
SELECT CASE bkey$
CASE IS = "S":
whitespc% = 1
LOCATE 22, 25: PRINT SPC(55);
LOCATE 22, 25: PRINT "SUBTRAINDO O SINAL DE FUNDO"
CASE IS = "N": LOCATE 22, 15: PRINT SPC(55); :
LOCATE 22, 25: PRINT "NÃO SUBTRAINDO O SINAL DE FUNDO"
CASE ELSE: GOTO new
END SELECT
new1:
LOCATE 27, 30: PRINT "SELEÇÃO CORRETA [Y/N]"
CALL waitkey(ckey$)
IF ckey$ = "N" THEN : GOTO janela
IF ckey$ <> "S" THEN : GOTO new1
CLS
title$ = "Tempo de Integração"
CALL boxprog(title$)
LOCATE 15, 30: PRINT "NÚMERO DA JANELA = "; wind; 'Mostra o número da janela
                                           'que está sendo lida.

CALL outda(239, 0) 'Zera o latch do endereço 239.

' ***** Le o valor do sinal de fundo *****
IF whitespc% = 1 THEN
CALL delay(tempreal)
CALL zero(ad%, chsl%, chsh%, clsh%, clsl%)
CALL delay(temp)           'Tempo de integracao.
CALL readar(ad%, chsl%, chsh%, clsh%, clsl%) 'Lê o arranjo linear de fotodiodos.
FOR n = 1 TO 1024
mspec!(1025 - n) = mspeci!(n)           'Inverte os dados adquiridos no pelo arranjo.
NEXT
END IF

***** Le o valor da amostra*****
CALL outda(239, 40)           'Liga o arco/centelha.
FOR i = 1 TO 10000: NEXT           'Atraso para acionamento do arco/cenelha.
CALL delay(tempreal)           'Tempo de pré-aquecimento.
CALL zero(ad%, chsl%, chsh%, clsh%, clsl%)           'Zera a carga dos fotodiodos.

```

```

CALL delay(temp)          'Mantém o arco/centelha acionado durante o tempo de integração.
CALL outda(239, 128)      'Desliga o arco.
FOR i = 1 TO 5000: NEXT
CALL readar(ad%, chsl%, chsh%, clsh%, clsl%) 'Lê os dados gerados pelo arranjo.
CALL outda(239, 0)      'Zera o "latch" de endereço 239.
tempcont = TIMER        'Conta o tempo de resfriamento do
windreturn = wind       'PGS.2
returngraph:
wind = windreturn
rest% = 0
IF whitespc% = 0 THEN
FOR n = 1 TO 1024
mspec!(1025 - n) = mspeci!(n) 'Inverte os valores dos diodos do arranjo linear.
NEXT
END IF
***** Subtrai o valor do sinal de fundo *****
IF whitespc% = 1 THEN
FOR n = 1 TO 1024
mspec!(1025 - n) = mspeci!(n) - mspec!(1025 - n) 'Inverte os valores dos diodos do arranjo
NEXT
END
turn1:
wavein = factor(wind)
waveend = wavein + (.018280591# * 1023)
px1 = wavein
px2 = waveend
py1 = 0
py2 = 4096
init% = 1
fine% = 1024
pont = 1024
scl1:
***** Monta o gráfico com o espectro de emissão *****
VIEW (46, 96)-(590, 330), 7, 4
CALL graph(pont, mspec!(), px1, px2, py1, py2, "Comprimento de Onda (nm).",
"Intensidade", flagspread%)
retgraph:
IF flagreadspc% = 1 AND flagnext% = 0 THEN
EXIT SUB
END IF
CALL SELECT()
END SUB

```

### - Realiza a montagem gráfica do espectro de emissão.

```

SUB graph (n, specy!(), px1, px2, py1, py2, absciss$, ordinate$, flagspread%)
WINDOW (1, py1)-(n, py2)
FOR k = 1 TO LEN(ordinate$) 'imprime a ordenada e a abcissa.
LOCATE 8 + k, 5: PRINT MID$(ordinate$, k, 1)
NEXT k
FOR k = 1 TO LEN(absciss$)

```

```

LOCATE 22, 28 + k: PRINT MID$(absciss$, k, 1)
NEXT k
IF flagspread% = 0 THEN 'Traça os pontos no eixo horizontal.
tamanho = n
inicio = 0
divisoos = 10
altura = 0
pedaco = tamanho / divisoos
FOR i = inicio TO inicio + tamanho STEP pedaco
IF i <= inicio OR i >= inicio + tamanho THEN
ELSE
LINE (i, altura)-(i, altura + (py2 * .015)), 4
END IF
NEXT i
tamanho1 = py2 'Traça os pontos no eixo vertical.
inicio1 = py1
divisoos1 = 10
afastamento = 0
pedaco1 = tamanho1 / divisoos1
FOR i = inicio1 TO inicio1 + tamanho1 STEP pedaco1
IF i <= inicio1 OR i >= inicio1 + tamanho1 THEN
ELSE
LINE (afastamento + (n * .008), i)-(afastamento, i), 4
END IF
NEXT i
END IF
LOCATE 22, 7: : PRINT USING "###.##"; px1 'Imprime os pontos de coordenadas gráficas.
LOCATE 22, 68: PRINT USING "###.##"; px2
LOCATE 7, 2: PRINT USING "###.##"; py2;
LOCATE 21, 2: PRINT USING "###.##"; py1;
FOR i = 2 TO n
LINE ((i - 1), mspec!(i - 1))-((i), mspec!(i)), 1 'Monta no gráfido o espectro.
NEXT i
END SUB

```

**- Realiza o posicionamento inicial da rede de difração através da observação da chave óptica reflexiva posiciona defronte ao disco CD (compact disc).**

```

SUB posigrating
CLS
title$ = "posicionando a rede de difração"
CALL boxprog(title$)
LOCATE 15, 22: PRINT SPC(55);
LOCATE 15, 22: PRINT "POSICIONANDO A REDE DE DIFRAÇÃO EM 200 nm."
z3 = 300
n1% = 0
T = 270
DO 'Retorna a rede de difração um pouco para trás do ponto inicial de 200 nm.
CALL outda(254, 135)
FOR i = 1 TO T: NEXT

```

```

CALL outda(254, 134)
FOR i = 1 TO T: NEXT
n1% = n1% + 1
IF n1% = z3 THEN EXIT DO
LOOP
atrazo = 1
atrazo = atrazo * fact# * 1000
CALL delay(atrazo)
n1% = 0
d1% = 0
T = 250
DO
CALL readinter(253, d1%) 'Posiciona o motor para a leitura da chave óptica reflexiva
CALL outda(254, 131) 'posicionada defronte ao disco CD (compact disc).
FOR i = 1 TO T: NEXT
CALL outda(254, 130)
FOR i = 1 TO T: NEXT
IF d1% = 1 OR d1% = 5 THEN EXIT DO
LOOP
END SUB

```

**- Realiza a montagem na tela do microcomputador do menu utilizado para seleção dos intervalos de comprimento de onda (janelas) que serão monitorados.**

```

SUB movegrating
IF flagnext% = 1 THEN
GOTO.nextnew:
END IF
CLS
cor1% = 15 'cor inicial dos intervalos de comprimento de onda contido no menu.
cor2% = 12 'cor movimentação utilizando a seta (↑) e (↓).
cor3% = 2 'cor seleção após apertar a tecla (enter)
OPEN "window.bet" FOR INPUT AS #3
FOR i = 1 TO 30
INPUT #3, windbet$(i)
NEXT i
CLOSE #3
corwind:
ERASE windnum
COLOR cor1%
CLS
title$ = "windows"
CALL boxprog(title$)
LINE (18, 346)-(450, 404), , B 'Monta a moldura do menu de seleção.
LINE (460, 346)-(620, 404), , B
LOCATE 23, 5: PRINT "SELECT USING [ ] [ ] [Enter]";
LOCATE 23, 21: PRINT CHR$(24);
LOCATE 23, 30: PRINT CHR$(25);
LOCATE 25, 19: PRINT "[C]orreccion [Esc] to End Select";

```

```

LOCATE 24, 63: PRINT "[M]ain menu"
LOCATE 3, 5: PRINT "Janelas - Comprimento de Onda (nm)."
lin=5      'Etapa de controle movimento das cores com o uso da seta (↑) e (↓).
col = 3
FOR i = 1 TO 30
IF col < 5 AND lin > 16 THEN
lin = 5
col = 29
END IF
IF col > 25 AND lin > 16 THEN
lin = 5
col = 55
END IF
LOCATE lin, col: PRINT windbet$(i)
lin = lin + 1
NEXT i
i = 0
l = 1
lin = 5
col = 3
COLOR cor2%
LOCATE lin, col: PRINT windbet$(l)
esper:
selet = 0
k$ = ""
WHILE k$ <> (CHR$(0) + CHR$(80)) AND k$ <> (CHR$(0) + CHR$(72)) AND k$ <>
CHR$(13) AND k$ <> CHR$(27) AND k$ <> "C" AND k$ <> (CHR$(0) + CHR$(75)) AND k$
<> (CHR$(0) + CHR$(77))
k$ = UCASE$(INKEY$)
IF k$ = CHR$(27) AND i = 0 THEN .
COLOR cor1%
GOTO corwind
END IF

IF k$ = CHR$(27) AND i > 0 THEN 'Etapa de controle da tecla [escape]
COLOR cor1%
GOTO org
END IF
IF k$ = "C" THEN
COLOR cor1%
GOTO corwind
END IF

IF k$ = (CHR$(0) + CHR$(80)) THEN 'Etapa de controle da seta para baixo (↓).
LOCATE 28, 5: PRINT SPC(40);
COLOR cor1%
LOCATE lin, col: PRINT windbet$(l)
FOR n = 1 TO numwind
IF windnum(n) = l THEN
COLOR cor3%
LOCATE lin, col: PRINT windbet$(l)
END IF

```

```
NEXT
I = I + 1
IF I >= 30 THEN
I = 1
lin = 4
col = 3
END IF
lin = lin + 1
IF col = 3 AND lin > 16 THEN
col = 29
lin = 5
END IF
IF col = 29 AND lin > 16 THEN
col = 55
lin = 5
END IF
IF col = 55 AND lin > 15 THEN
col = 55
lin = 15
END IF
COLOR cor2%
LOCATE lin, col: PRINT windbet$(I)
END IF
```

```
IF k$ = (CHR$(0) + CHR$(72)) THEN "Etapa de controle da seta para cima (↑).
LOCATE 28, 5: PRINT SPC(40);
COLOR cor1%
LOCATE lin, col: PRINT windbet$(I)
FOR n = 1 TO numwind
IF windnum(n) = I THEN
COLOR cor3%
LOCATE lin, col: PRINT windbet$(I)
END IF
NEXT
lin = lin - 1
I = I - 1
IF I < 1 THEN
I = 1
END IF
IF col = 29 AND lin < 5 THEN
col = 3
lin = 16
END IF
IF col = 55 AND lin < 5 THEN
col = 29
lin = 16
END IF
IF lin < 5 THEN lin = 5
COLOR cor2%
LOCATE lin, col: PRINT windbet$(I)
END IF
IF k$ = CHR$(13) THEN "Etapa de controle da tecla [enter].
```

```

LOCATE 28, 5: PRINT SPC(40);
FOR n = 1 TO numwind
IF windnum(n) = l THEN
COLOR cor1%
LOCATE 28, 5: PRINT ">INTERVALO JÁ SELECIONADO"
selet = 1
END IF
NEXT
IF selet = 1 THEN GOTO esper
i = i + 1
COLOR cor3%
LOCATE lin, col: PRINT windbet$(l)
windnum(i) = l
numwind = i
l = l + 1
IF l >= 30 THEN
l = 30
END IF
lin = lin + 1
IF col = 3 AND lin > 16 THEN
col = 29
lin = 5
END IF
IF col = 29 AND lin > 16 THEN
col = 55
lin = 5
END IF
IF col = 55 AND lin > 15 THEN
col = 55
lin = 15
END IF
IF l <= 30 THEN
COLOR cor2%
LOCATE lin, col: PRINT windbet$(l)
END IF
END IF

IF k$ = "M" THEN EXIT SUB      'Pressionado a tecla [M] retorna para o menu principal.
k$ = ""
WEND
org:
FOR i = 1 TO numwind - 1 'Organiza as janelas selecionadas em ordem crescente.
FOR k = i + 1 TO numwind
IF windnum(k) < windnum(i) THEN SWAP windnum(k), windnum(i)
NEXT k
NEXT i

LOCATE 23, 5: PRINT SPC(40);
LOCATE 25, 19: PRINT SPC(37);

LOCATE 24, 22: PRINT "IS IT RIGHT [Y/N]"

```

```
tes1:
CALL waitkey(akey$)
IF akey$ = "N" THEN : GOTO corwind
IF akey$ <> "Y" THEN : GOTO tes1
```

**- Parte do sub-programa que realiza o movimento da rede de difração para as janelas selecionadas.**

```
flwind% = 1
wind = 1
somz1 = 0
z1 = 0
windcont% = 0
CLS : CLS 0
WHILE windcont% < numwind
IF flagfixe% = 1 THEN 'permiti retornar ao menu principal selecionando observar
EXIT SUB 'espectro.
END IF
windcont% = windcont% + 1
flagmotor% = 1
IF windnum(windcont%) = wind THEN
flagmotor% = 0
END IF
x = 0
WHILE x <= 30 OR flwind% = 1
x = x + 1
IF windnum(windcont%) = x THEN
wind = windnum(windcont%)
z1 = 429 * (x - 1) - somz1 'Cálculo dos 429 passos necessários avançar cada janela.
somz1 = somz1 + z1
flwind% = 0
END IF
WEND
flwind% = 1
title$ = "movendo a rede de difração"
CALL boxprog(title$)
LOCATE 15, 15: PRINT "ESPERE POR FAVOR, MOVIMENTANDO A REDE DE DIFRAÇÃO
PARA JANELA : "; wind;
IF flagmotor% = 1 THEN
n1% = 0
T = 350
DO
CALL outda(254, 131)
FOR i = 1 TO T: NEXT
CALL outda(254, 130)
FOR i = 1 TO T: NEXT
n1% = n1% + 1
IF n1% = z1 THEN EXIT DO
LOOP
END IF
CALL readspc(flagreadspc%)
```

```
nextnew:
IF flagreturn% = 1 AND flagexit% = 0 THEN
CALL retgrating
END IF
CLS : CLS 0
WEND
flagreadspc% = 1
CALL retgrating
END SUB
```

**- Realiza o retorno da rede de difração para a posição inicial de 200 nm observando a chave óptica reflexiva, posicionada defronte da base da rede de difração.**

```
SUB retgrating
VIEW: WINDOW
CLS
IF flagexit% = 1 THEN : EXIT SUB
flagnext% = 0
title$ = "RETORNANDO A REDE DE DIFRAÇÃO "
CALL boxprog(title$)
LOCATE 15, 23: PRINT "RETURNING THE PLANE-GRATING TO 200 nm.";
n1% = 0
d1% = 0
T = 300
DO
CALL readinter(253, d1%) 'Gera os passos para o motor.
CALL outda(254, 135)
FOR i = 1 TO T: NEXT
CALL outda(254, 134)
FOR i = 1 TO T: NEXT
IF d1% = 2 OR d1% = 6 THEN EXIT DO
LOOP wind = 0 THEN
OPEN "wind.dat" FOR OUTPUT AS #2
WRITE #2, wind
CLOSE #2
flagexit% = 0
END SUB
```