

RODOLFO LUCAS BORTOLUZZI

**PROPOSTA DE UM SISTEMA DE AUTOMAÇÃO PARA TRATAMENTO DE
MADEIRAS PELA ADMINISTRAÇÃO DE ARSENIATO DE COBRE CROMADO COM
AQUISIÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE DADOS**

**Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Química Analítica na Universidade Federal de
Santa Catarina**

Orientador: Prof. Dr. Dilson Roque Zanette

**FLORIANÓPOLIS
2005**

**PROPOSTA DE UM SISTEMA DE AUTOMAÇÃO PARA TRATAMENTO DE
MADEIRAS PELA ADMINISTRAÇÃO DE ARSENIATO DE COBRE CROMADO COM
AQUISIÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE DADOS**

RODOLFO LUCAS BORTOLUZZI

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E
DEMAIS MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.**

**PROF. DR. DILSON ROQUE ZANETTE (ORIENTADOR – QUÍMICA ANALÍTICA –
UFSC)**

**PROF. DR. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA (COORDENADOR DO CURSO DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – UFSC)**

BANCA EXAMINADORA:

Ivan Gonçalves

Edson Minatti

Lígia Catarina

FLORIANÓPOLIS, 18 DE FEVEREIRO DE 2005.

**Se, na vida, a riqueza é um bem apetecível, quem
mais rico que a sabedoria, que tudo opera?**

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
TERMOS E ABREVIATURAS	IX
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1 INTRODUÇÃO	1
1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA	3
1.2.1 QUÍMICA DA PAREDE CELULAR DA MADEIRA	4
1.2.2 OUTROS COMPONENTES DA MADEIRA	5
1.2.3 AGENTES BIOLÓGICOS DE DESTRUIÇÃO DA MADEIRA	8
1.2.3.1 FUNGOS APODRECEDORES	8
1.2.3.2 PODRIDÃO BRANCA	9
1.2.3.3 PODRIDÃO PARDA	9
1.2.3.4 PODRIDÃO MOLE	10
1.2.3.5 FUNGOS MANCHADORES	11
1.2.3.6 FUNGOS EMBOLORADORES	12
1.2.3.7 INSETOS	12
1.2.3.8 MOLUSCOS	13
1.2.3.9 CRUSTÁCEOS	14
1.2.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UM PRESERVATIVO	14
1.2.4.1 TESTE RÁPIDO	14
1.2.4.2 TESTE ACELERADO	15
1.2.4.3 TESTES DE CAMPO	16
1.2.4.4 TESTE EM SERVIÇO	16
1.2.5 PRESERVATIVOS DE MADEIRA	17
1.2.5.1 CREOSOTOS	17
1.2.5.2 PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS	18
1.2.5.3 PRESERVATIVOS ORGÂNICOS	19
1.2.5.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS TIPOS DE ARSENITO DE COBRE	
CROMATADO (CCA)	20
1.2.6 FATORES QUE AFETAM O TRATAMENTO PRESERVATIVO	24
1.2.6.1 PRESSÃO	24
1.2.6.2 TEMPERATURA	24
1.2.6.3 TEMPO	25
1.2.6.4 PROCESSOS SEM PRESSÃO	25
1.2.6.4.1 PROCESSOS DE DIFUSÃO	25
1.2.6.4.2 PROCESSOS DE SUBSTITUIÇÃO DA SEIVA	26
1.2.6.4.3 PROCESSO DO BANHO QUENTE-FRIO	26
1.2.6.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO COM PRESSÃO	27
1.2.6.5.1 PROCESSOS DE CÉLULA CHEIA	27
1.2.6.5.1.1 PROCESSO BETHELL	27
1.2.6.5.1.2 PROCESSO BURNETT	29
1.2.6.5.1.3 PROCESSO BOULTON	29
1.2.6.5.1.4 PROCESSO DAS PRESSÕES OSCILANTES	29

1.2.6.5.2	PROCESSOS DE CÉLULA VAZIA	29
1.3	ASPECTOS LEGAIS SOBRE TRATAMENTO DE MADEIRAS	30
1.3.1	<i>LEI Nº 4.797, DE 29 DE OUTUBRO DE 1965</i>	30
1.3.2	<i>NORMAS BRASILEIRAS RELACIONADAS AO TEMAS</i>	32
1.4	POTENCIOMETRIA E ELETRODOS SELETIVOS A ÍONS.....	49
1.5	INTERFACIAMENTO DE SENSORES COM COMPUTADORES DO TIPO IBM/PC	49
1.5.1	<i>CÓDIGOS BINÁRIOS</i>	49
1.5.2	<i>HARDWARE PARA AQUISIÇÃO DE DADOS</i>	51
1.5.2.1	ERRO DE CARGA EM MEDIDAS DE POTENCIAL	52
1.5.2.2	CIRCUITO SEGUIDOR DE VOLTAGEM	53
1.5.2.3	MEDIÇÃO DE POTENCIAL	54
1.5.2.4	ASPECTOS ESSENCIAIS EM CONVERSORES ANALÓGICO-DIGITAL (A/D).....	56
1.5.2.5	INTERFACE COM COMPUTADORES COM ARQUITETURA IBM	57
1.5.2.6	HARDWARE PARA COMANDO DE EQUIPAMENTOS DE POTÊNCIA	61
1.5.2.7	TRANSFERÊNCIA DE INFORMAÇÕES EM PARALELO.....	61
1.5.2.8	PORTAS PARALELAS UNIDIRECIONAIS E BIDIRECIONAIS	62
2	PARTE EXPERIMENTAL	64
2.1	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS SELETIVOS A ÍONS.....	64
2.1.1	<i>ELETRODO DE ARSÊNIO</i>	64
2.1.2	<i>ELETRODO DE COBRE</i>	64
2.1.3	<i>ELETRODO DE CROMO</i>	65
2.2	AVALIAÇÃO DOS ELETRODOS SELETIVOS	65
2.3	PREPARAÇÃO DA CÉLULA DE LEITURA.....	66
2.4	MONTAGEM DA PLACA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	67
2.5	MONTAGEM DO CIRCUITO DA PLACA DE ACIONAMENTO DE EQUIPAMENTO DE POTÊNCIA ATRAVÉS DA LPT1.....	70
2.6	VISÃO GERAL DO SISTEMA.....	71
2.7	DESENVOLVIMENTO DO SOFTWARE DE AQUISIÇÃO DE DADOS E DE COMANDO DE EQUIPAMENTOS.....	72
2.8	MÉTODO DE OPERAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE MADEIRA UTILIZANDO O PROTÓTIPO	74
2.9	OTMIZAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE.....	76
2.10	PROCEDIMENTO DE ANÁLISE UTILIZADO PARA OBTER AS FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO ADEQUADAS PARA CADA METAL NA SOLUÇÃO DE TRATAMENTO	77
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
3.1	REAÇÕES QUÍMICAS DE FIXAÇÃO DOS PRINCÍPIOS ATIVOS NA MADEIRA .	79
3.2	AVALIAÇÃO PREVIA DOS ELETRODOS SELETIVOS	80
3.2	COMPARAÇÃO DAS RESPOSTAS ANALÍTICAS OBTIDAS PELO PROTÓTIPO COM RESULTADOS FORNECIDOS POR ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA.....	89
3.3	89
3.4	FAIXA DE TRABALHO.....	90
4	CONCLUSÃO.....	94
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
6	APÊNDICE.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A) Dormentes em avançado estado de decomposição após sete anos de uso; B) Dormentes tratados com CCA tipo C repostos na via permanente, com expectativa de vida útil superior a 30 anos e garantia de substituição da madeira em caso de defeitos no tratamento que favoreçam a deterioração como veremos adiante; C) Dormentes tratados em utilização no mesmo local da ferrovia.	2
Figura 2: Detalhe da estrutura das paredes das células.	5
Figura 3: Substâncias constituintes da madeira.	6
Figura 4: O processo Bethel.	28
Figura 5: Processo Rueping.	30
Figura 6: Célula galvânica simplificada composta das meia-células Cu^{2+}/Cu e Zn^{2+}/Zn .	35
Figura 7: Amplificador operacional seguidor de voltagem.	42
Figura 8: Circuito básico de um potenciômetro.	42
Figura 9: Diagrama de bloco simplificado de um circuito para medidas medições potenciométricas.	43
Figura 10: Conversor A/D. (a) Relação básica entre entrada e saída. (b) Características ideais de um circuito A/D de 3-bits.	45
Figura 11: Mapa de contado do barramento ISA em placas mãe com arquitetura IBM.	48
Figura 12: Vista lateral da célula de leitura.	54
Figura 13: Circuito eletrônico da placa de aquisição de dados.	55
Figura 14: Circuito A/D com 8-bits de resolução.	56
Figura 15: Circuito elétrico para o acionamento de equipamentos de potência a partir da placa mãe de computadores com arquitetura IBM.	58
Figura 16: Circuito para acionamento de equipamentos alimentados por 12 V a partir de um sinal TTL.	59
Figura 17: Diagrama geral mostrando os fluxos de dados e de líquidos dentro do sistema proposto.	60
Figura 18: Fluxograma da planta de tratamento de madeira por impregnação com CCA tipo C.	63
Figura 19: Layout de uma planta de impregnação por pressão mostrando a autoclave com sistema de alimentação por carros, o tanque de armazenamento de solução e o tanque de mistura de preservativo.	64
Figura 20: Curva de calibração para o eletrodo de arsênio. Observa-se uma inflexão em 10^{-5} mol L ⁻¹ , delimitando a faixa de resposta Nernstiana entre 10^{-1} e 5×10^{-5} mol L ⁻¹ .	68
Figura 21: Curva de Calibração do eletrodo seletivo a cromo. Observa-se uma inflexão da curva a partir de 10^{-6} mol L ⁻¹ , o que limita a faixa de resposta entre 10^{-1} e 3×10^{-6} mol L ⁻¹ .	69
Figura 22: Curva de Calibração do eletrodo seletivo a cobre. Observa-se uma inflexão da curva a partir de 10^{-6} mol L ⁻¹ , o que limita a faixa de resposta entre 10^{-1} e 10^{-6} mol L ⁻¹ .	70
Figura 23: Avaliação da interferência do cobre sobre as respostas analíticas dos eletrodos de cromo e de arsênio, foram realizadas três determinações para cada ponto.	73
Figura 24: Avaliação da interferência do arsênio sobre as respostas analíticas dos eletrodos de cromo e cobre.	74
Figura 25: Avaliação da interferência do arsênio sobre as respostas analíticas dos eletrodos de cromo e de cobre.	76
Figura 26: Faixa de concentrações de arsênio que permitem tempos de processo menores que três horas e maiores que duas horas. Os dados das curvas são encontrados na tabela 15.	79

- Figura 27:** Faixa de concentrações de arsênio que permitem tempos de processo menores que três horas e maiores que duas horas. Os dados das curvas são encontrados na tabela 16. **80**
- Figura 28:** Faixa de concentrações de arsênio que permitem tempos de processo menores que três horas e maiores que duas horas. Os dados das curvas são encontrados na tabela 14. **81**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições médias de coníferas e latifoliadas.	7
Tabela 2: Análises químicas das madeiras de Eucalyptus glóbulos, Quercus densiflora e Pinus ponderosa ^{5,6}	7
Tabela 3: Comparação dos preservativos do tipo arsenito de cobre cromatado (CCA).	21
Tabela 4: Principais tipos de madeira e algumas de suas propriedades ^{19,20}	22
Tabela 5: Efeito da resistência do resistor sobre o erro (E_r).	52
Tabela 6: Correspondência entre os pinos do conector DB-25 e suas funções, em um impressora comum e no protótipo.	62
Tabela 7: Soluções de tratamento de madeira utilizadas para verificar a eficiência do método.	76
Tabela 8: Soluções de tratamento respeitando as proporções entre os óxidos metálicos constituintes para o CCA tipo C (47,5% CrO_3 , 34,0 % As_2O_5 e 18,5% CuO em massa), utilizadas para determinar qual a faixa de concentrações em que deve ser mantida a solução para que se obtenha tempos de tratamento inferiores a 3 horas e superiores a 2 horas.	77
Tabela 9: Retenções aprovadas para postes pela NBR 6232. Massas de cada metal a serem absorvidas para a obtenção de $9,6 \text{ kg/m}^3$	78
Tabela 10: Dados sobre a curva de calibração para o eletrodo de arsênio mostrada na figura 20, não considerando o ponto em $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	81
Tabela 11:	82
Tabela 12: Dados sobre a curva de calibração para o eletrodo de cobre mostrada na figura 22, não considerando o ponto em $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	83
Tabela 13: Parâmetros operacionais dos eletrodos seletivos preparados obtidos a partir de medidas com o sistema de automação.	83
Tabela 14: Dados sobre as curvas de calibração para os três eletrodos, em soluções com diferentes concentrações de cobre.	86
Tabela 15: Dados sobre as curvas de calibração para os três eletrodos, em soluções com diferentes concentrações de arsênio.	87
Tabela 16: Dados sobre as curvas de calibração para os três eletrodos, em soluções com diferentes concentrações de cromo.	89
Tabela 17: Resultados das análises de duas soluções de tratamento, através da potenciometria e de absorção atômica em chama.	89

TERMOS E ABREVIATURAS

ACC	Cromato de cobre ácido
ACA	Arseniato de cobre amoniacal
CCA	Arseniato de cobre cromatado
CZC	Cloreto de zinco cromatado
CCZA	Arseniato de zinco cromatado cuperizado
FCAP	Fenolarseniato de flúor-cromo
NBR	Norma brasileira
ES	Eletrodo seletivo
ER	Eletrodo de referência
MSB	Bit mais significativa
LSB	Bit menos significativa
MRV	Mínima voltagem representável
ΔE	Escala completa
d.d.p.	Diferença de potencial
MDCD	Mínima diferença de concentração detectável
PC	Computador pessoal
DB-25	Conector de 25 pinos tipo padrão
ASCII	Codificação digital com 8-bits
TTL	Transistor/transistor lógico – Tecnologia de circuito integrado que usa um transistor bipolar como elemento principal do circuito
DMA	Acesso direto a memória
Bit	Dígito no sistema binário
Buffer	Circuito projetado para ter uma corrente e/ou voltagem de saída suficiente para acionar um circuito lógico ordinário
Byte	Grupo de oito bits
P	Permeável
S	Pequeno – menos de 3,0%
M	Médio – 3,0 a 4,5%
D	Durável

L	Grande – mais de 4,5%
ND	Não durável
VD	Muito durável
MR	Moderadamente resistente
ER	Extremamente resistente
R	Resistente
MD	Moderadamente durável
Vi	Voltagem de Entrada
Vo	Voltagem de Saída
RAM	“Random Access Memory”, ou memória de acesso randômico, que é uma memória volátil usada para guardar informações durante a execução de programas.
ROM	“Read Only Memory”, ou memória apenas para leitura. É um dispositivo de memória utilizado para guardar dados pré-estabelecidos pelo fabricante.
EPROM	“Erasable Programmable Read Only Memory”, ou memória apenas para leitura apagável e programável. Tem a mesma função da memória ROM, porém pode ser apagada e reprogramada.

RESUMO

O presente trabalho descreve um sistema economicamente viável para a automação de indústrias de tratamento de madeira por impregnação de preservativo hidrossolúvel do tipo CCA (Arsenito de cobre cromatado), com controle quantitativo utilizando técnica potenciométrica baseada em eletrodos seletivos a íons. O sistema de aquisição de dados foi desenvolvido com base em um circuito eletrônico A/D de 8 bits e amplificadores operacionais de baixo custo, diminuindo sensivelmente o valor do equipamento com ajuda de um algoritmo de aquisição de dados instalado em um computador com arquitetura IBM/PC. O software também é responsável pelo controle dos equipamentos de potência envolvidos no processo, através do envio de sinais de comando pela porta paralela do computador e do uso de um circuito simples e de baixo custo para o isolamento elétrico da porta paralela.

Os eletrodos seletivos necessários para a determinação das concentrações de cobre(II), cromo(VI) e arsênio(V) também foram desenvolvidos durante o trabalho. Os três eletrodos apresentaram desempenho adequado para a aplicação no sistema de automação.

A aplicação do sistema em nível de bancada mostrou-se eficiente, proporcionando economia de reagentes de até 30% com relação ao preço de matéria prima de tratamento, e economia adicional ao evitar o descarte da solução de tratamento, possibilitando o fechamento do ciclo industrial com o mínimo de resíduos, propiciando uma maior preservação ambiental.

Palavras-chave: automação; sistema potenciométrico; tratamento de madeiras.

ABSTRACT

The present work describes a system economically viable for the automation of industries of wood treatment for impregnation of hydrosoluble preservative of the type CCA (Chromated Copper of Arsenic), with quantitative control using potentiometry technical based on ion selective electrodes. Thue system of acquisition of data was developed with base in an electronic circuit A/D of 8 bits and operational amplifiers of low cost, decreasing the value of the equipament sensibly with help of an algorithm of acquisition of data installed in a computer wuith architecture IBM/PC. The software is also responsible for the control of the potency equipaments involved in the process, through the shipping of command signs for the parallel door of the computer and of the use of a simple circuit and of low cost for the electric isolation of the parallel door.

The necessary selective electrodes for the determination of copper (II) concentrations, chromium (VI) and arsenic (V) they also developed during the work. The Three electrodes presented acting adapted for the application in the automation system. Tends the selective electrode the arsenic (V) the need of periodic polishes for the maintenance of a good acting.

The application of the system in level of having supported was shown efficient, providing reactants economy of up to 30% with relationship to the price of matter treatment cousin, and additional economy when avoiding it discards of the treatment solution, facilitating the closing of industrial cycle with the minimum of residues, propitiating a larger environmental preservation.

Word-key: automation; potentiometry; treatment of wood.

1 INTRODUÇÃO

Em países com abundantes recursos naturais, a madeira sempre se destacou como material de construção. Seu baixo custo e disponibilidade em formas e tamanhos diversos, aliados a outras propriedades tais como alta resistência em relação ao peso próprio, boa trabalhabilidade, boas propriedades de isolamento térmica e acústica, transformaram-na num dos melhores materiais de construção desde a época colonial até o presente. Mesmo hoje, apesar do uso cada vez mais extenso de outros materiais as ferrovias, as companhias de força e luz, telefone, mineração, bem como as construtoras em geral ainda dependem da madeira para o atendimento das suas necessidades.

Com o moderno desenvolvimento tecnológico tornaram-se mais rígidas as especificações para manufaturas de madeira, fazendo com que a demanda dos consumidores fosse cada vez mais concentrada em determinadas espécies. Propriedades tais como resistência e durabilidade adquiriram uma importância primordial no campo da construção, tornando limitadas e valiosas as espécies adequadas para determinados usos.

As várias organizações e pessoas interessadas em desenvolver o aproveitamento de produtos florestais muito contribuíram com seus esforços para o aumento da vida em serviço da madeira e conseqüente economia em sua utilização. Assim, entre as práticas desenvolvidas para o aumento da vida útil da madeira destaca-se o tratamento preservativo com substâncias químicas, efetuado em peças estruturais e outros produtos de madeira sujeitos ao ataque de organismos xilófagos e outros agentes de destruição da natureza física como, por exemplo, o fogo. Portanto o objetivo primordial do tratamento preservativo da madeira é o aumento da sua vida útil o que corresponde, em última análise, a uma redução do custo do produto, pois se evita a necessidade de freqüentes substituições em construções permanentes e semipermanentes. Esses custos de substituição podem não ser muito significativos, por exemplo, para mourões de cerca; entretanto, são extremamente importantes em outros casos como em pontes de madeira e postes para distribuição de energia elétrica. As ferrovias, através do uso de dormentes preservados, oferecem um excelente exemplo dos benefícios decorrentes. A figura 1 mostra a reposição de dormentes defeituosos utilizados na via permanente da Ferrovia Tereza Cristina S.A., que opera o transporte de carvão no sul do estado de Santa Catarina. O trabalho de reposição exigiu a interrupção do tráfego na via durante dois dias, representando um custo estimado em R\$ 120.000,00 (cento e vinte mil reais) em multas de atraso no transporte e mão-de-obra.

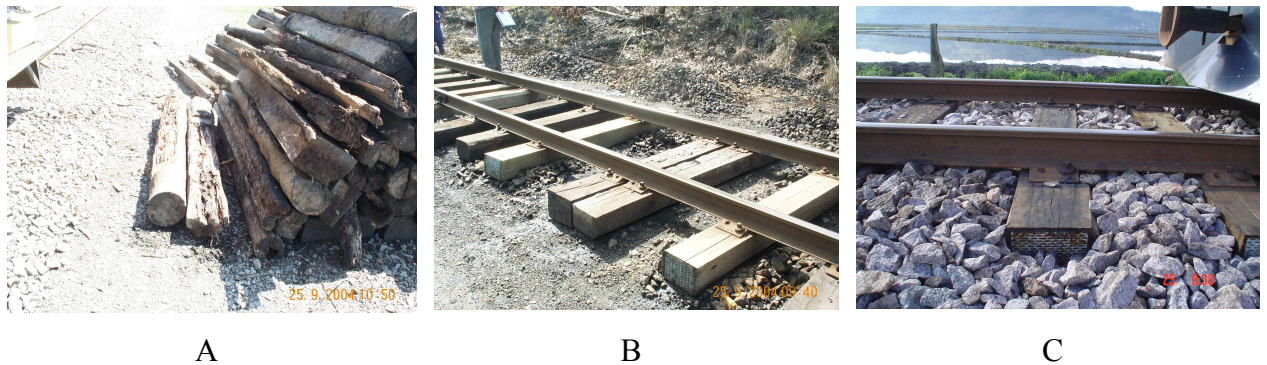


Figura 1: A) Dormentes em avançado estado de decomposição após sete anos de uso; B) Dormentes tratados com arseniato de cobre cromatado (CCA tipo C) repostos na via permanente, com expectativa de vida útil superior a 30 anos e garantia de substituição da madeira em caso de defeitos no tratamento que favoreçam; C) Dormentes tratados com CCA tipo C em utilização no mesmo local da ferrovia.

O aumento da durabilidade da madeira decorrente do emprego de preservativos adequados tem outra consequência importante no campo da utilização da madeira, ou seja, a possibilidade do aproveitamento de espécies consideradas inferiores em função da baixa resistência natural apresentada. Isso traz vantagens para o produtor, pela colocação no mercado de madeiras que de outra forma teriam baixa aceitação. O consumidor, por outro lado, tendo à sua disposição uma gama maior de espécies, é favorecido com a redução do preço a ser desembolsado. Para determinados produtos como dormentes, postes e madeira para minas, as espécies que crescem no próprio local são favorecidas no preço, uma vez que não há incidência de elevadas parcelas referentes ao transporte, como ocorreria se essa madeira viesse de outras regiões¹.

A preservação envolve um custo adicional que pode ser claramente justificado. Os ambientalistas podem ver a preservação como um meio de reduzir a demanda por substituição de madeiras, conservando assim nossas florestas. Economistas geralmente analisam o fato de que países importadores de madeira podem diminuir a necessidade de importação, melhorando a economia interna, enquanto países exportadores deste produto, como é o caso do Brasil, podem usar esta ferramenta para diminuir o consumo interno e dispor de maior volume de madeira para exportação, alcançando o mesmo efeito. Consideram por isso que até o mais primitivo processo de preservação de madeira tem importância econômica, pelo fato de economizar esforços enormes para a substituição de estruturas de madeira em casas, pontes e ferrovias. A prática da preservação, seja pela escolha de madeiras mais duráveis ou pela adoção de métodos simples de

tratamento pode, no mínimo, dobrar sua vida útil. Desta maneira, maior quantidade de tempo e de recursos financeiros estarão disponíveis para melhorar a qualidade de vida da comunidade, bem como estarão disponíveis maiores quantidades de madeira para a venda. Por exemplo, em climas temperados uma peça de madeira de *Eucalyptus grandis* tratada com creosoto sob pressão tem vida útil típica de 45 a 60 anos, enquanto a mesma madeira não tratada tem vida útil entre 6 a 12 anos. Similarmente um dormente de estrada de ferro tratado tem vida útil de mais de 35 anos, enquanto que o não tratado dura cerca de 8 a 10 anos^{2,3}.

1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

Para compreender a natureza química da madeira é necessário considerar rapidamente sua estrutura anatômica. Na seção transversal do tronco de uma árvore observa-se a existência de uma série de anéis concêntricos em torno da medula. São os anéis anuais ou de crescimento, constituídos por camadas alternadas de maior e menor densidade denominadas, respectivamente, lenho primaveril (*spring wood*) e lenho de verão (*summer wood*). Os anéis anuais, embora sempre existentes, não são igualmente distintos em todas as árvores. As coníferas geralmente apresentam os anéis de crescimento bem definidos, o que não ocorre em relação às folhosas.

Os anéis de crescimento mais externos do lenho (alburno) de uma árvore são de coloração clara e desempenham certas funções fisiológicas, das quais a mais importante é a condução da seiva. Após poucos anos de desenvolvimento há uma variação de cor mais ou menos abrupta em muitas espécies de árvores, tornando-se mais escura na região central do lenho (cerne). O cerne não participa na condução da seiva ou como reserva nutritiva, podendo ser encarado como um tecido morto. Sua cor escura em muitas espécies deve-se à deposição, nas paredes ou cavidades celulares, de materiais estranhos, tais como resinas, taninos e corantes.

O tecido lenhoso consiste essencialmente num grande número de células que compõem os traqueídeos (fibras), que são cimentados por meio de substâncias intercelulares, juntamente com outras células especializadas formando raios, parênquima, vasos, canais resiníferos, etc. As porcentagens desses vários tipos de tecido variam em diferentes espécies de madeiras e dentro do próprio lenho. Um estudo da composição química dessas unidades estruturais dará uma boa idéia da composição da madeira como um todo¹.

1.2.1 QUÍMICA DA PAREDE CELULAR DA MADEIRA

A figura 2 apresenta a seção transversal ampliada de um grupo de células típicas da madeira e ilustra as várias camadas que podem ser distinguidas na parede celular. Começando de fora para dentro, inicialmente vemos a meia-lamela, ou substância intercelular, que é o material de ligação entre as células individuais. Embora sua composição química ainda não esteja bem esclarecida sabe-se que contém uma grande proporção de lignina, juntamente com substâncias pécicas e outros polissacarídeos. A presença de lignina na meia-lamela foi demonstrada por técnicas de microscopia e pela absorção na região ultravioleta onde apresenta uma banda característica (280 nm).

A lignina pode ser comparada a um material de cimentação que liga as fibras e, por isso, confere rigidez ao conjunto estrutural. Muitas propriedades físicas e mecânicas da madeira, portanto, dependem da presença da lignina.

A camada que se segue à meia-lamela é a parede primária, cuja composição química é intermediária entre a anterior, altamente lignificada, e a parede secundária, em que predomina a celulose. Isso quer dizer que contém, em proporções substanciais, tanto lignina como celulose, juntamente com outros polissacarídeos não-celulósicos.

O restante da parede celular, começando na parede primária e se estendendo até o lúmen central, é a parede secundária e, como se pode ver na figura, abrange a maior parte da fibra. É possível distinguir outras três camadas dentro da camada secundária denominadas, respectivamente, por S₁, S₂ e S₃; diferem quanto à estrutura fina, o que foge, entretanto, aos objetivos do presente texto. A parede secundária é formada principalmente por celulose e hemicelulose, mas também possui uma pequena quantidade de lignina. A celulose é um material que forma fibras e é, por isso, o componente mais importante da madeira, quanto ao aspecto industrial. Além disso, como a rigidez da madeira se deve à reunião de fibras pelo material ligante (lignina) e ao efeito endurecedor da lignina presente na parede celular, resulta que a resistência à tensão, ao longo da direção da grã (direção de crescimento predominante), expressa o somatório das resistências das fibras celulósicas que predominam. As hemiceluloses, que são componentes importantes da parede secundária, estão intimamente ligadas à celulose e, embora sem as mesmas propriedades de formação de fibra, agem como uma matriz que envolve as microfibrilas de celulose^{1,4}.

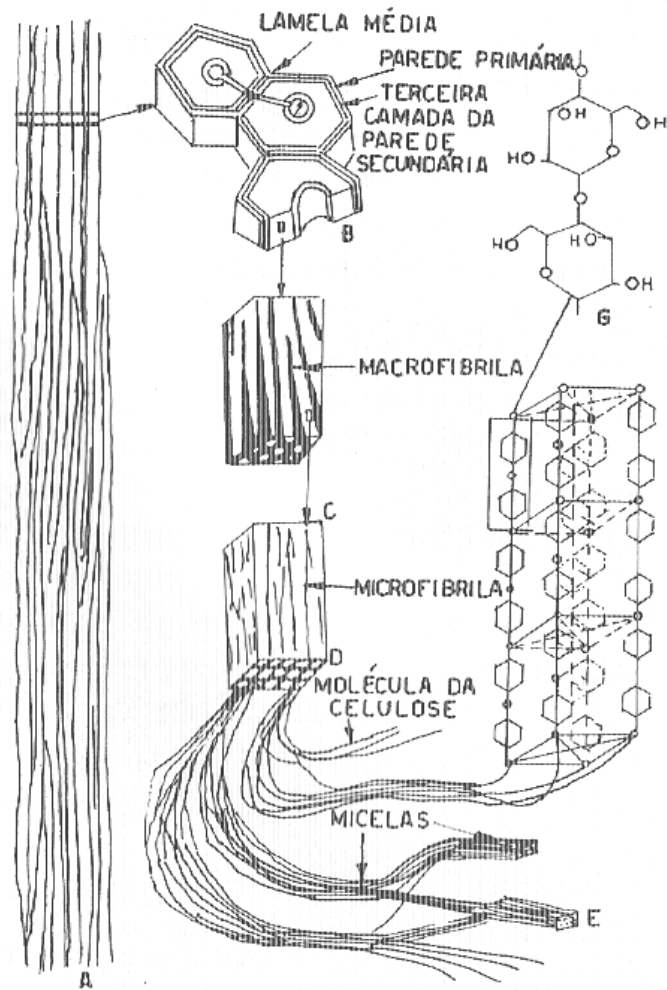


Figura 2: Detalhe da estrutura das paredes das células⁽¹⁾.

1.2.2 OUTROS COMPONENTES DA MADEIRA

Além da celulose, lignina e hemicelulose, que são os componentes majoritários, todas as madeiras contêm pequenas quantidades de componentes estranhos, que não fazem parte da estrutura da parede celular, mas que estão provavelmente presentes, pelo menos em parte, como conteúdo da célula. Conseqüentemente, podem ser extraídos da madeira por meio de solventes adequados (água, solventes orgânicos), sem destruir a estrutura da madeira. Esses componentes, designados pelo nome genérico de extrativos, são bastante variados quanto a sua natureza química, englobando diferentes compostos orgânicos como, por exemplo, taninos, resinas, óleos essenciais, gorduras, terpenos, flavonóides, quinonas, carboidratos e alcalóides¹.

Todas as madeiras possuem também pequenas quantidades (0,2 %) de compostos nitrogenados, provavelmente proteínas. Isso pode ser importante nos processos de ataque da madeira por fungos e insetos xilófagos, que necessitam de nitrogênio para seu metabolismo.

Finalmente, restam os sais minerais encontrados nas cinzas resultantes da queima da madeira. O conteúdo de sais minerais é geralmente inferior a 1%, em madeiras de regiões de clima temperado, podendo alcançar até 5% em madeiras de regiões tropicais. Os mais freqüentes são: cálcio, potássio e magnésio. A figura 3 representa, de maneira resumida, os principais constituintes da madeira.

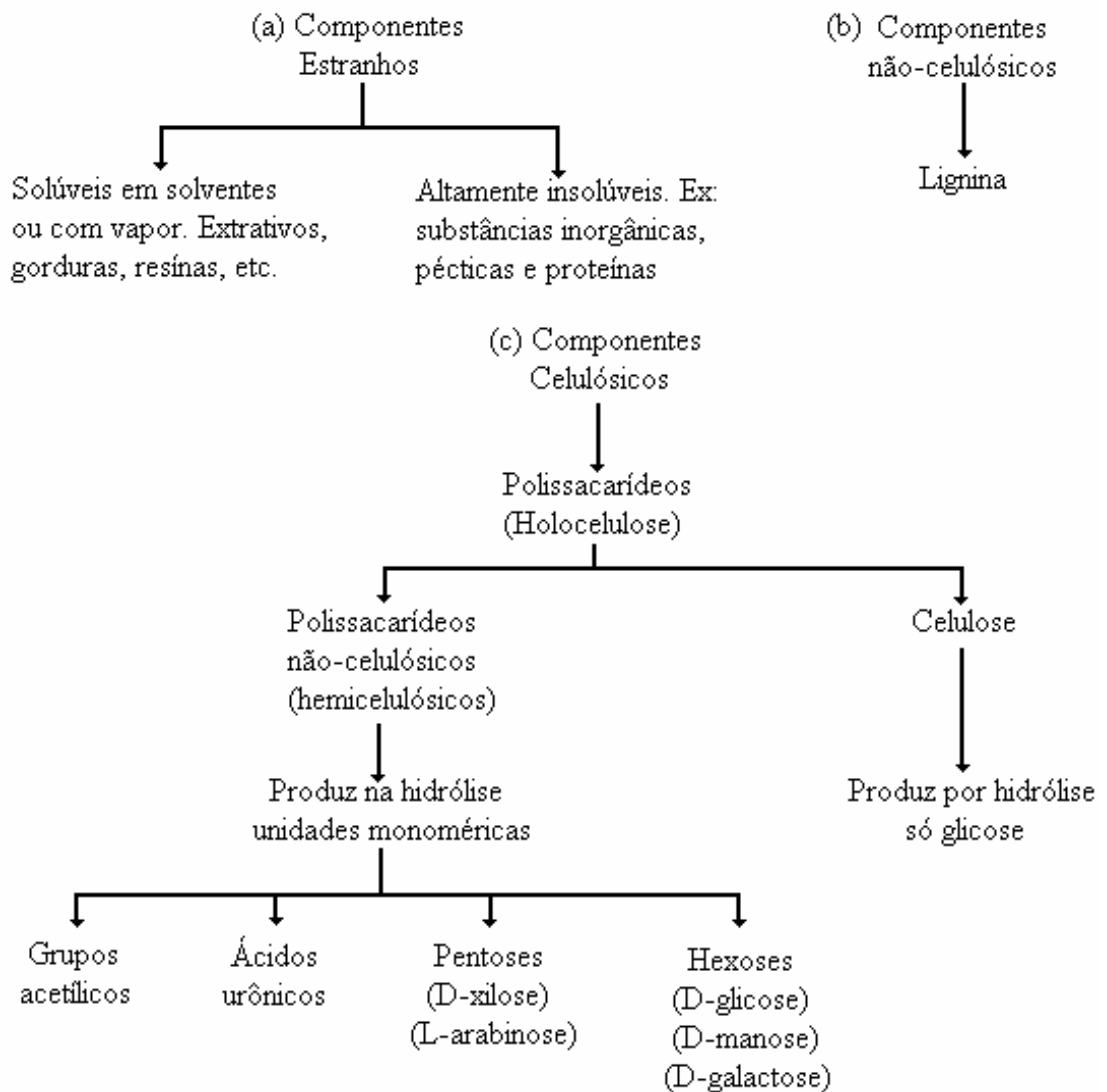


Figura 3: Substâncias constituintes da madeira¹.

A análise de diversas madeiras mostra que a composição elementar média permanece quase constante na proporção: 50% de Carbono, 43% de Oxigênio, 6% de Hidrogênio, 1% de

Nitrogênio e minerais. Também de forma geral são encontradas as porcentagens para coníferas e latifoliadas mostradas na tabela 1.

Tabela 1: Composições médias de coníferas e latifoliadas⁵.

Componentes	Coníferas	Latifoliadas
Alfacelulose	46 %	49 %
Hemicelulose	23 %	26 %
Lignina	27 %	21 %
Minerais	0,2 – 2,0 %	
Extratos	1 – 10%	

A análise de *Eucalyptus glóbulos*, *Quercus densiflora* e *Pinus ponderosa* resultou nos dados da tabela 2.

Tabela 2: Análises químicas das madeiras de *Eucalyptus glóbulos*, *Quercus densiflora* e *Pinus ponderosa*^{5,6}.

Componentes	% da massa seca		
	<i>Eucalyptus</i>	<i>Quercus</i>	<i>Pinus</i>
Água	6,58	3,66	6,42
Cinzas	0,24	0,83	0,46
Resinas e graxas	0,56	0,80	8,52
Metanol	6,73	6,09	4,49
Ácido acético	1,85	5,13	1,09
Pentosanas	20,09	19,22	7,35
Metil Pentosanas	2,33	-	1,62
Celulose	57,62	58,95	57,41
Lignina	25,07	24,86	26,65

1.2.3 AGENTES BIOLÓGICOS DE DESTRUIÇÃO DA MADEIRA

1.2.3.1 FUNGOS APODRECEDORES

Os fungos são um dos mais severos destruidores de madeira. Os diversos grupos de fungos xilófagos podem utilizar a celulose, hemicelulose e lignina, materiais que juntos constituem cerca de 95% da madeira. Contudo, para que fungos possam colonizar a madeira, esta precisa apresentar condições favoráveis de umidade, temperatura, aeração, pH, ausência de substâncias tóxicas, etc.

De um modo geral só quando a madeira apresenta umidade acima de 20% (em relação ao seu peso seco) é que permite o desenvolvimento de fungos. Condições ótimas para o ataque ocorrem quando a umidade está acima do ponto de saturação das fibras, a cerca de 30%. A porcentagem máxima de umidade que permite o desenvolvimento de fungos varia de acordo com o tipo de madeira, mas sempre é inferior à umidade de saturação¹.

A temperatura ideal para o desenvolvimento de fungos xilófagos gira em torno de 25 °C. O ataque pode ocorrer a temperaturas de 10 a 40°C podendo haver, alguns fungos ainda ativos na madeira que eventualmente apresente outros valores de temperatura⁶.

Os fungos xilófagos podem se desenvolver na madeira, mesmo que ela apresente oxigênio em concentração bem inferior a 20% encontrado no ar. Alguns deles conseguem sobreviver em atmosfera com apenas 1 % de oxigênio. Contudo, de um modo geral, concentrações baixas de O₂ restringem o desenvolvimento de fungos xilófagos, enquanto que a ausência de O₂ inibe seu ataque à madeira⁵.

Valores ótimos de pH para o desenvolvimento de fungos xilófagos se encontram entre 4,5 e 5,5, que coincidem com os valores de pH apresentados pela maioria das espécies de madeira. O mínimo valor de pH é de 2,0 e o máximo é pouco acima de 7,0⁷.

As substâncias tóxicas presentes na madeira podem ter as seguintes origens: constituem-se de extrativos naturais presentes no cerne; são produzidas por microorganismos; e introduzidas artificialmente pelo homem. Os extrativos são compostos fenólicos formados durante a transição do alburno em cerne. Algumas bactérias e fungos também produzem na madeira antibióticos que inibem o desenvolvimento de fungos apodrecedores.

Há milhares de espécies de fungos que podem viver na madeira. Esta, por sua vez, é constituída, relativamente, por poucas substâncias e como todo fungo, independente de sua

posição taxonômica, utiliza uma ou poucas dessas substâncias. As alterações sofridas pela madeira devido ao ataque de fungos podem ser agrupadas em uma das cinco categorias: podridão branca, podridão parda, podridão mole, mancha e bolor.

1.2.3.2 PODRIDÃO BRANCA

Madeira com podridão branca perde seu aspecto lustroso e sua cor natural, tornando-se esbranquiçada, como resultado da destruição de pigmentos proveniente do ataque de fungos. Em alguns casos linhas escuras demarcam a região atacada e, à parte destes sinais, não há outras evidências no aspecto da madeira que possam indicar apodrecimento. Contudo, há uma progressiva perda de massa e das resistências físicas e mecânicas da peça atacada devido à destruição de celulose, hemicelulose e lignina.

Microscopicamente, ocorrem inúmeras mudanças na estrutura das células da madeira. A degradação da célula da madeira atacada por fungo de podridão branca inicia-se no lúmen e progride em direção à lamela média. Ao mesmo tempo pode haver o aumento no diâmetro das pontuações, fissuras radiais na parede celular, separação entre células na região da lamela média, produção de perfurações na parede celular e pequenas cavidades rombóides na parede secundária.

Os fungos de podridão branca pertencem aos Basidiomicetos ^{8,9}.

1.2.3.3 PODRIDÃO PARDA

Madeira com podridão parda apresenta o aspecto de estar levemente queimada, adquirindo coloração parda, apresentando inúmeras rachaduras perpendiculares e ao longo da direção das fibras, e colapsa com facilidade. A causa destas mudanças é a contínua degradação da celulose e hemicelulose, ficando a lignina praticamente intacta. Como no caso da podridão branca, há uma progressiva perda de massa e diminuição das resistências físicas e mecânicas.

Em nível microscópico, não ocorre degradação da célula da madeira na direção lúmen-lamela média como em podridão branca, pois a lignina residual mantém a estrutura da célula. A hifa (raíze primitiva) do fungo, que se encontra no lúmen, secreta enzimas que se difundem através da parede celular, destruindo os carboidratos. Quando a lignina residual já não suporta as forças às quais a célula está sujeita, ocorre o colapso da parede celular. Não se observa

uniformidade no grau de ataque em células de uma mesma região, resultando disso as áreas colapsadas da madeira com podridão parda. A destruição dos carboidratos da parede celular pode acontecer primeiro na camada S2 ou na camada S1, e pode haver formação de pequenas cavidades rombóides na camada S2. O fungo também produz perfurações na parede celular¹⁰.

Os fungos de podridão parda pertencem aos Basidiomicetos.

1.2.3.4 PODRIDÃO MOLE

Somente a partir de 1950, com os trabalhos de W.P.K. Findlay e J.G. Savory no "Princes Risborough Laboratory" (Inglaterra), é que esta classe de apodrecimento de madeira começou a ser estudada com maior interesse devido à sua grande importância econômica. Os autores acima descobriram, que a deterioração de madeira em torres de refrigeração e outras situações de elevada umidade que geralmente inibem o desenvolvimento de fungos de podridão branca e parda, é o resultado da ação de ascomicetos e fungos imperfeitos e não devido ao ataque de agentes químicos, como até então se acreditava. Pesquisas posteriores mostraram que, além de serem mais adaptados para atacar madeiras em situações inibitórias para outros fungos, os fungos de podridão mole são também mais tolerantes a preservativos de madeira, além de criarem condições favoráveis para o desenvolvimento de outros fungos xilófagos⁸.

O ataque de fungo de podridão mole se restringe à superfície da madeira, dificilmente penetrando além de 20 mm de profundidade. Contudo, a parte sob ataque pode ser facilmente destacada, expondo novas regiões da madeira à ação do fungo. Quando úmida, a madeira com podridão mole apresenta a superfície amolecida o que levou J.G. Savory, em 1954, a cunhar o termo "soft rot" (podridão mole) para este tipo de apodrecimento. Ao secar, a superfície da madeira apresenta-se escurecida, com várias fissuras, lembrando ataque por fungo de podridão parda.

Hifas de fungos de podridão mole colonizam as células da madeira através do lúmen e passam de uma célula para outra pelas pontuações, utilizando como fonte de energia as substâncias de reserva que se encontram na madeira. Algumas vezes a hifa inicia a degradação da parede celular pelo lúmen. Nestas ocasiões hifas de diâmetro diminuto nascem lateralmente na hifa-mãe e atravessam a parede celular, produzindo degradação em forma de "V". Contudo, a típica degradação produzida por fungos de podridão mole é aquela onde, da hifa-mãe presente no lúmen, parte a hifa de diâmetro diminuto que penetra até a camada S₂ da parede secundária e

ali forma um "T"; um braço do "T" cresce em sentido oposto ao do outro, sendo que ambos penetram na camada S₂, acompanhando a direção das microfibrilas da celulose e formando cavidades rombóides. Assim, quando vista longitudinalmente no microscópio óptico sob luz polarizada, a célula de madeira atacada por fungo de podridão mole apresenta inúmeras cavidades rombóides.

Quando vistas em corte transversal, as células da madeira apresentam cavidades na camada S₂ da parede secundária. Em estágio avançado de ataque toda a parede secundária e a primária são destruídas^{10,11}.

1.2.3.5 FUNGOS MANCHADORES

As manchas que ocorrem na madeira podem, quando causadas por fungos, ser o resultado da presença da hifa pigmentada do fungo ou de apenas pigmentos liberados pelo fungo. Fungos manchadores, que são pertencentes aos ascomicetos e fungos imperfeitos, utilizam como nutrientes o amido e açúcares presentes no lúmen das células de reservas da madeira, mas podem eventualmente afetar a parede celular em fase avançada de ataque. Por se utilizarem materiais de reserva da madeira, os fungos manchadores restringem seu ataque ao alburno, ficando o cerne praticamente intacto. O ataque tem início logo que a árvore é derrubada e se prolonga durante a secagem do tronco, podendo penetrar fundo na madeira. Algumas vezes as manchas não são visíveis na superfície da madeira, mas existem em camadas mais profundas. Isto ocorre quando há secagem muito rápida da superfície causando a morte do fungo naquela região antes das hifas adquirirem pigmentação.

Alguns fungos manchadores podem, em estágio avançado de ataque, provocar podridão mole afetando desta forma, a parede das células da madeira.

De um modo geral a colonização da madeira é efetuada através do lúmen, sendo que as hifas passam de uma célula para outra pelas pontuações. Contudo, a passagem é às vezes feita diretamente através da parede celular, por pequenos orifícios produzidos pelas hifas. Em alguns casos a extremidade da hifa, que está em contato com a parede da célula da madeira, aumenta de volume, formando um apressório e ocorre a penetração da parede celular com hifa de diâmetro bem menor do que o normal. Ao atravessar a parede da célula adjacente, a hifa readquire seu diâmetro normal^{10,11}.

1.2.3.6 FUNGOS EMBOLORADORES

O bolor, que às vezes surge na superfície de madeiras, é o resultado da enorme produção de esporos por ascomicetos e fungos imperfeitos. Os fungos produtores de bolor, assim como os fungos manchadores, nutrem-se de materiais de reserva presentes nas células da madeira, não danificando a parede celular, a não ser quando ficam sem outra fonte de nutrientes, com a conseqüente perfuração da parede ou em estágios avançados de ataque, quando podem produzir podridão mole. O aparecimento de bolor é comum em madeiras obtidas de árvores recém cortadas, devido à presença de grande quantidade de substâncias de reserva e de elevada umidade. Outras madeiras mantidas em condições úmidas também estão sujeitas a se tornarem emboloradas. Contudo, mesmo quando a madeira apresenta baixo teor de umidade, como por exemplo 20%, pode embolorar se a umidade relativa do ar for elevada (acima de 90%). Embora o bolor (massa de esporos) esteja presente apenas na superfície da madeira, as hifas do fungo penetram fundo no alburno. Outra característica dos fungos emboloradores é a alta resistência a diversos preservativos de madeira^{10,11}.

1.2.3.7 INSETOS

Organismos da classe *Insecta* causam enormes danos em madeiras por todo o Brasil. Foram popularizados com o nome de "brocas de madeira", termo este que engloba indivíduos de diversas ordens. Contudo, dezenas de inspeções efetuadas por técnicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) indicam que a maioria dos insetos que atacam madeira estão agrupados, na ordem *Isoptera* (cupins) e ordem *Coleoptera* (besouros).

Há em todo o mundo mais de duas mil espécies de cupins, parte das quais sendo xilófagas. Os cupins são insetos (sociais), que vivem em colônias com as atividades distribuídas pelas castas. Em uma colônia típica há 4 castas: rainha, reprodutores, soldados e operários. A rainha tem a função de depositar ovos; os reprodutores contribuem para a dispersão da espécie e estabelecimento de novas colônias; os soldados defendem a colônia dos invasores; os operários constroem os ninhos, atacam a madeira e alimentam as outras castas. Contudo há, em alguns gêneros, supressão de uma ou outra casta, sendo suas atividades desenvolvidas pelas outras castas.

A fundação de uma nova colônia de cupins pode ocorrer por: revoada com o cruzamento entre um casal alado e transformação posterior da fêmea em rainha; separação de parte da

colônia e desenvolvimento de reprodutores substitutos; migração de parte da colônia, inclusive os reprodutores, para novo local.

A taxonomia de cupins é bastante complexa. A identificação de uma espécie é grandemente auxiliada quando se tem às mãos vários exemplares de cada casta.

Em Tecnologia da Madeira, os cupins são agrupados de acordo com seus hábitos. Assim, são reconhecidos três grupos: cupim-de-madeira-úmida, cupim-de-madeira-seca e cupim-de-solo. O primeiro grupo compreende cupins que se instalam em madeira úmida, onde constroem seus ninhos; o segundo grupo é constituído por cupins que se instalam e constroem seus ninhos em madeira com baixo teor de umidade; por último, o grupo dos cupins-de-solo, constroem o ninho no solo, de onde se dirigem para atacar madeiras das vizinhanças.

Depois dos cupins, os insetos que maiores danos causam às madeiras pertencem à ordem *Coleoptera* (besouros). O ataque pode ser produzido pela larva ou pelo adulto. No caso do *Lyctus* sp (família Lyctidae), a fêmea deposita os ovos nos vasos da madeira recém-cortada e cerca de 8 dias depois nasce a larva, que inicia a produção de túneis no interior da madeira. A fase de larva compreende cerca de 7 meses, durante os quais ataca a madeira. É seguida pela fase de ninfa e, finalmente, pela de adulto.

Por outro lado, em algumas espécies da família *Scolytidae* apenas o inseto adulto produz túneis na madeira, enquanto que em algumas espécies da família *Anobiidae* tanto a larva como o adulto produzem os túneis ¹².

1.2.3.8 MOLUSCOS

Dentre os moluscos, os de maior importância em relação ao ataque de madeiras são: *Teredo* spp, *Bankia* spp, *Martesia* spp. Todos são marinhos e infestam na fase larval a madeira, nela atingindo a fase adulta.

Para inspecionar ataque de moluscos em madeira que está em contato com água do mar, faz-se necessário limpá-la dos organismos incrustantes, tais como algas, cracas, etc. Só então se torna fácil perceber os sifões dos moluscos projetando-se para o exterior da madeira.

O ataque de moluscos é geralmente bastante severo no interior da madeira, mas dificilmente perceptível na superfície ^{13,14}.

1.2.3.9 CRUSTÁCEOS

Dentre os crustáceos, os mais vorazes destruidores de madeira pertencem ao gênero *Limnoria* sp. Eles produzem inúmeros túneis logo abaixo da superfície da madeira e, quando a infestação é alta, pode haver dezenas de indivíduos por centímetro quadrado. A infestação em uma peça de madeira pode se espalhar de um foco inicial porque o animal recém-nascido, que difere dos pais apenas pelo tamanho, já apresenta a capacidade de escavar a madeira^{13,14}.

1.2.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UM PRESERVATIVO

Antes que qualquer preservativo de madeira seja adotado em larga escala, sua eficiência precisa ser demonstrada. Torna-se necessário averiguar se sua formulação não apresenta compostos que, na concentração utilizada, poderiam provocar problemas de saúde às pessoas que irão manuseá-lo. Vencida esta primeira etapa, passa-se a averiguar sua toxidez a organismos xilófagos, seu grau de fixação a madeira, etc.

A toxidez a organismos xilófagos é verificada em quatro tipos de teste: teste rápido, teste acelerado, teste em campo e finalmente teste em serviço.

1.2.4.1 TESTE RÁPIDO

A finalidade principal do teste rápido é informar em poucos dias o grau de toxidez do preservativo a organismos xilófagos. A toxidez a fungos, por exemplo, é determinada através de testes que permitem encontrar qual a quantidade inibidora. Preparam-se diferentes soluções de preservativo e incorporam-se ao meio de cultura. Inocula-se o fungo nos meios de cultura contendo o preservativo e incuba-se por cerca de dez dias. A mais concentração que inibe o desenvolvimento do fungo representa o ponto de inibição. Calcula-se, então, em kg do preservativo por kg ou volume do meio de cultura, o ponto de inibição. Este valor, embora relativo, porque se trata de uma situação artificial, dá uma idéia da viabilidade do emprego daquela substância como preservativo de madeira. Caso seja determinado que há necessidade de uma quantidade muito grande para inibir o desenvolvimento do fungo e dependendo do preço da substância, sua disponibilidade comercial, entre outros, a possibilidade de usá-la como

preservativo de madeira deverá ser descartada. Se, por outro lado, for verificado que baixas concentrações da substância inibem o desenvolvimento do fungo, passa-se então, ao teste acelerado⁸.

1.2.4.2 TESTE ACELERADO

Enquanto que no teste rápido o preservativo é impregnado no meio de cultura, no teste acelerado a impregnação é feita diretamente na madeira. Os fungos possuem algumas enzimas que somente são estimuladas para serem produzidas na presença do substrato adequado. Desta forma, ao se desenvolver o meio de cultura contendo, por exemplo, ágar e extrato de malte, o fungo não encontra as mesmas substâncias existentes na madeira e, conseqüentemente, seu comportamento poderá ser algo diferente daquele esperado na presença de madeira. Por outro lado, sabe-se que o preservativo inibe o desenvolvimento de fungos por uma das seguintes maneiras: **a)** penetra no interior da hifa e interfere nas funções vitais, causando morte do fungo; **b)** inibe a produção de enzimas e **c)** inativa a ação das enzimas. Nos casos **b** e **c** a ausência de fonte alternativa de nutrientes provoca a morte do fungo. Assim, se o preservativo que está sendo testado agir inibindo a produção de enzimas extracelulares ou inativando as que são produzidas, um meio de cultura que contenha ágar e extrato de malte poderá nos apresentar resultados inadequados, uma vez que o fungo estaria se desenvolvendo porque haveria difusão de nutrientes do meio para o interior da hifa.

O teste de apodrecimento acelerado consiste, basicamente, na impregnação de pequenos blocos de madeira com diferentes concentrações do preservativo e na exposição à ação dos fungos apodrecedores, em condições de temperatura e umidade controladas. Geralmente impregnam-se duas séries de corpos de prova de madeira para cada concentração de preservativo; após a impregnação, uma das séries é lixiviada antes de ser exposta ao fungo. A lixiviação fornece elementos sobre o grau de fixação do preservativo na madeira; consiste em submeter os corpos de prova tratados com o preservativo à ação de água corrente por algumas horas. A água extrai da madeira o preservativo, se ele não apresenta adequado grau de fixação.

Testes acelerados podem também ser feitos para avaliar a eficiência do preservativo contra insetos⁸.

1.2.4.3 TESTES DE CAMPO

Embora o teste acelerado forneça informações mais precisas do que o teste rápido sobre o desempenho de um preservativo, trata-se ainda de uma situação artificial. Se, por um lado, o fungo se encontra em ótimas condições ambientais para desenvolvimento, por outro lado, o preservativo não está sujeito a interferências dos diversos agentes físicos e químicos do meio ambiente. Além disso, os corpos de prova apresentam dimensões reduzidas, o que pode interferir não só nos parâmetros de penetração e retenção do preservativo, como também no processo de colonização da madeira por um fungo. Faz-se necessário, após o preservativo ser aprovado no teste acelerado, submetê-lo a um teste mais amplo, que englobe o maior número possível de influências que o meio ambiente possa ter sobre a madeira preservada. Isto é obtido através dos testes de campo⁸.

Quando se deseja testar o preservativo em contato com o solo são utilizadas estacas, moirões ou postes, enquanto que em contato com a água pode-se usar a madeira no formato de placas, estacas ou blocos. Trata-se a madeira com várias retenções do preservativo e implanta-se em áreas adequadas. Quando a madeira é colocada em contato com o solo, a área onde ela fica instalada é denominada “campo de apodrecimento”. Inspeções periódicas são efetuadas para se avaliar o desempenho de cada tratamento. O teste em campo pode ter duração de vários anos⁸.

1.2.4.4 TESTE EM SERVIÇO

O teste em serviço é a forma mais adequada do teste de campo. Consiste em tratar a madeira e implantá-la em condições reais de serviço, fazendo-se inspeções periódicas para avaliar seu desempenho. Apresenta a vantagem de expor a madeira a todas as influências reais que esta se sujeita quando utilizada na prática. Um poste implantado em um ensaio em campo é apenas madeira roliça, sem as furações, cruzetas, fios, etc., enquanto que na prática ele apresenta todos estes implementos⁸.

O poste preservado de Eucalipto, como todo material, apresenta vida útil cuja duração é dependente das condições em que é utilizado. É de se esperar que, em condições bastante adversas, um poste bem preservado apresente vida útil de pelo menos 15 anos. Em condições normais, a vida útil é, geralmente, superior a 25 anos. Estes valores de vida útil podem ser prolongados, desde que seja detectada a deterioração logo que esta se inicie. Um programa bem planejado de inspeções dá condições para se obter informações contínuas sobre o estado de sanidade dos postes. Para que o programa tenha êxito, é necessário que a inspeção em si seja

criteriosa na escolha da amostragem das peças a serem examinadas, bem como no método adotado para detectar a presença ou não de deterioração. A escolha da amostragem deve levar em conta o tamanho do lote, a distribuição geográfica dos postes, ano de instalação, entre outros^{15,16}.

1.2.5 PRESERVATIVOS DE MADEIRA

Preservativos de madeira são substâncias químicas que, adequadamente aplicadas à madeira, tornam-na resistente ao ataque de fungos, insetos e brocas-marinhas. Um preservativo de madeira deve possuir as seguintes características: boa toxidez aos organismos xilófagos; alta permanência, para proteger a madeira durante os anos de sua duração provável; não se decompor nem se alterar; não ser volátil nem lixiviável; não corroer o ferro ou outros metais; deve ser encontrado com facilidade no mercado; deve ser econômico; não deve ser inflamável; não deve alterar as propriedades físicas e mecânicas da madeira; não deve alterar a cor da madeira; deve ser inodoro e inofensivo a pessoas e animais domésticos. Os preservativos comerciais empregados atualmente pertencem a três grupos distintos: creosotos, preservativos hidrossolúveis e preservativos orgânicos.

1.2.5.1 CREOSOTOS

Compõem o primeiro tipo de preservativo empregado. Os creosotos são destilados derivados do alcatrão de hulha obtidos nos fornos e retortas das fábricas de gás de síntese e coque metalúrgico.

A madeira bem creosotada se conserva quase indefinidamente e só há necessidade de reposição por desgaste físico. Quando ocorre alguma podridão o ataque de organismos xilófagos é devido a falhas na secagem da madeira antes do tratamento, ao uso de creosoto de má qualidade, ou a baixa penetração da madeira, bem como baixa retenção.

Podem ser empregados, como ocorre em alguns países, em soluções de creosoto em petróleo ou em alcatrão com os inconvenientes de que a impregnação torna-se mais difícil e deixa a madeira tratada com má aparência.

As vantagens de sua utilização são o grande conhecimento sobre sua toxicidade; a grande fixação a madeira, pois é insolúvel em água; e devido ao fato de não ser corrosivo a metais. Os inconvenientes são: Desprende vapores, queima com muita fumaça, é fitotóxico, além de a madeira ficar manchada e não ser aconselhada a sua pintura. A madeira não tem uso aprovado para ambientes internos, instrumentos ou objetos que entrem em contato direto com homens e

animais.

1.2.5.2 PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS

Os preservativos hidrossolúveis são constituídos por sais metálicos solúveis em água. Quando são empregados para conservar madeiras de uso exterior ou de uso interior sujeitas a condições de umidade devem perder sua solubilidade ao penetrar a madeira e devem manter-se fixados e incorporados a ela de forma definitiva, com o fim de não serem arrastados pela chuva, ou qualquer tipo de umidade.

Como regra geral entram na composição geral do preservativo um fungicida e um inseticida. Sua fixação na madeira e a supressão de sua acidez ou de seus efeitos corrosivos aos metais são alcançados geralmente pela adição de cromatos alcalinos nas proporções que são comprovadamente mais eficazes para dar a madeira uma proteção duradoura, mesmo em suas condições mais desfavoráveis de utilização.

As vantagens de seu uso são o perfeito conhecimento dos componentes e das porcentagens de cada princípio ativo na composição; sendo solúveis em água podem ser transportados na forma sólida, não provocam odores desagradáveis, não aumentam a inflamabilidade da madeira, não são fitotóxicos nas concentrações de uso recomendadas, não mancham a madeira e permitem a pintura e o envernizamento. Os principais inconvenientes identificados são o aumento da umidade da madeira e seu inchamento.

Entre os preservativos deste tipo destacam-se:

1. Arseniato de cobre amoniacal, que contém pentóxido de arsênio (inseticida) na proporção de 50,2% em massa e 49,8% de óxido de cobre (fungicida). Para fixar estes elementos na madeira emprega-se uma solução aquosa de amoníaco (1,5 a 2 vezes a quantidade em massa do CuO existente na qual se fazem solúveis estes elementos), na temperatura máxima de emprego: 65°C;
2. Arseniato de cobre cromatado. Existem três tipos principais que variam suas proporções: TANALITH C - Arsênio, como As_2O_5 , 34,0%; cromo hexavalente, como CrO_3 47,5 %; cobre, como CuO, 18,5%; BOLIDEN K-33 - Cromo hexavalente, como CrO_3 , 35,3 %; cobre, como CuO, 19,6 %; arsênio, como As_2O_5 , 45,1 % (12); ERDALITH - Arsênio, como As_2O_5 , 16,4%; cromo hexavalente, como CrO_3 65,5%; cobre, como CuO, 18,1% (12). Esses arseniats de cobre cromatados estão recebendo uma aceitação bastante satisfatória nos E.U.A. De acordo com os registros mantidos pela Bell Telephone

Company, postes tratados com 16 kg/m³ desse preservativo não mostram qualquer ataque, mesmo depois de 25 anos de serviço. São os únicos preservativos de madeira, entre todos os existentes, aprovados para qualquer finalidade de uso. O pH no momento da aplicação deve variar de 1,6 a 3,0, enquanto a temperatura máxima de emprego é de 50°C;

3. Fenol arseniato de cromo e flúor, que contém em sua fórmula: F⁻, 22% (como fungicida); Cr (VI), 37% (como fixador); As(V), 25% (como inseticida); Dinitrofenol, 16%. O pH de emprego varia de 5,5 a 7,8 e a temperatura máxima é de 60°C;
4. Ácido de cobre cromatado, contendo 31,8% de Cu(II) (como fungicida) e 68,2% de Cr(VI) (como fixador). O pH varia de 2 a 3,9 e a temperatura de emprego é de 50°C;

1.2.5.3 PRESERVATIVOS ORGÂNICOS

Os preservativos orgânicos são compostos com atividade inseticida e fungicida dissolvidos em solventes orgânicos mais ou menos voláteis tais como derivados da destilação do petróleo, do creosoto, de azeites vegetais e álcoois.

Os bons preservativos orgânicos têm a vantagem de manter-se fixados e incorporados a madeira de forma definitiva devido a sua insolubilidade em água, penetrando muito facilmente na madeira seca sem deformá-la. Não sendo corrosivos aos metais, não mancham e, quando são utilizados solventes apropriados, deixam a madeira em condições de ser pintada, encerada ou envernizada.

Entre suas desvantagens estão a falta de conhecimentos gerais sobre sua composição exata e seu valor econômico extremamente alto. Outras desvantagens são a necessidade de transportá-los na forma líquida e aumentar consideravelmente a inflamabilidade da madeira tratada durante o período de tempo em que o solvente não evaporou completamente.

Os principais princípios ativos empregados em sua preparação são os fenóis clorados, os naftenatos metálicos de cobre e zinco, os naftenatos clorados e os benzenos clorados.

O pentaclorofenol é o fenol clorado que tem apresentado a maior toxidez para proteger a madeira contra danos provocados por fungos e insetos xilófagos. No entanto não apresenta poder inseticida suficiente para combater algumas classes de insetos.

Os modernos naftenatos de cobre e zinco têm demonstrado ser muito tóxicos em todas as análises de laboratório e de campo a que têm sido submetidos. Porém, devido ao seu uso recente, não são conhecidos resultados de longo prazo.

Os naftenatos clorados, apesar de apresentar alta eficiência no combate a organismos xilófagos, apresentam volatilidade alta o suficiente para inviabilizar seu uso em madeiras porosas.

Os benzenos clorados são mais conhecidos como diclorobenzeno, triclorobenzeno e hexaclorociclohexano. O primeiro apresenta dois isômeros de elevado poder inseticida, o ortodiclorobenzeno e o paradiclorobenzeno. Apesar disso, seus pontos de ebulição são pouco elevados fazendo-lhes volatilizar-se facilmente sem dar a madeira a durabilidade necessária para compensar o custo de tratamento ¹⁷.

Outro ponto a ser considerado é a concentração das soluções preservativas. Normalmente a especificação em kg/m^3 recomendada depende do tipo de preservativo e das condições de serviço a que vai estar sujeita a peça. Como a capacidade de receber o líquido preservativo depende da permeabilidade da espécie considerada é necessário ajustar a concentração da solução para que a especificação recomendada seja atingida.

O custo inicial mais elevado, devido ao emprego de maiores retenções, melhores preservativos ou tratamentos mais cuidadosos, compensa sobremaneira o aumento da vida útil das peças tratadas. Na maioria das vezes esse aumento de custo é uma parcela desprezível quando comparada com os custos de substituição, como mostrado no caso da Ferrovia Tereza Cristina S.A.

1.2.5.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS TIPOS DE ARSENIATO DE COBRE CROMATADO (CCA)

Pelo fato de os preservativos do tipo CCA serem os únicos indicados para qualquer finalidade de uso, neste trabalho nos concentraremos no tratamento de madeira com este preservativo.

No Brasil, as retenções mínimas são estabelecidas por diferentes Normas Brasileiras (NBR); por exemplo, a norma NBR 12803 estabelece a retenção mínima de $9,6 \text{ kg/m}^3$ para o tratamento de dormentes, que obviamente estão em contato com o solo. Assim, os valores da tabela 3 servem apenas como um indicativo da efetividade destes produtos, principalmente quando não há normas específicas, como é o caso de construções públicas em praias brasileiras: quiosques, trapiches, retenção de dunas, entre outros (aqui cito o ambiente próximo a praia devido ao excelente custo benefício que a madeira tratada possui frente ao concreto, que é seriamente danificado pela maresia).

A necessidade de conhecer a retenção de CCA por volume de madeira tratada é outro fator importante que está atualmente sendo negligenciado na maioria das plantas de tratamento de madeira no Brasil. Uma característica interessante do nosso país é a variedade inigualável de espécies de madeira para qualquer outro país¹⁸, porém traz outro agravante técnico para o sistema de tratamento, pois cada espécie de madeira possui capacidade diferente de permeabilidade. Pela inexistência de um sistema de automação adequado, até hoje os fabricantes de produtos para tratamento de madeira recomendam o tratamento de apenas um tipo de espécie a cada ciclo de tratamento, podendo assim determinar de forma grosseira a retenção de produto pela avaliação da densidade do líquido de tratamento ao final de cada ciclo, através da análise com um densímetro, e garantindo que a maioria das peças absorveu de forma adequada o preservativo. Além desse método impedir o tratamento de mais de uma espécie de madeira no mesmo ciclo, ele também traz uma imprecisão técnica muito arriscada, já que os períodos de garantia estabelecidos em normas técnicas são bastante longos e as normas de garantia do produto são extremamente severas (veja a seguir as legislações vigentes no Brasil sobre o assunto). A automação deste processo pode, além de diminuir os custos com o preservativo, permitir a melhoria da qualidade do tratamento e conduzir a obtenção de um registro preciso do processo aplicado a cada lote; capacitando a empresa a obtenção de certificados de qualidade internacionais (ISO), que são o primeiro passo para a exportação de madeiras não processadas e manufaturados de madeiras.

Tabela 3: Comparação dos preservativos do tipo arseniato de cobre cromatado (CCA).

Nome do produto comercial	Conteúdo ativo de óxidos, %			Retenções aprovadas, kg/m ³	
	CuO	CrO ₃	As ₂ O ₅	Em contato com solo	Em construções
TANALITH C	34,0	16,4	35,3	12,0	5,6
ERDALITH	16,4	64,5	18,1	-	-
BOLIDEN K-33	35,3	19,6	45,1	8,5	3,2
TANALITH CA	15,2	40,7	44,1	12,0	3,2
TANALITH NCA	21,2	34,7	44,0	10,2	3,2

O tratamento de mais de um tipo de madeira em cada ciclo depende da preparação de cada carga de modo a utilizar sempre madeiras compatíveis, ou seja, madeiras com o mesmo grau de permeabilidade, ou da organização de madeiras menos permeáveis em vagonetas separadas,

permitindo assim a prevalência da madeira dentro da autoclave em mais de um ciclo de tratamento, sendo que o sistema de automação deve ser capaz de calcular separadamente a retenção dos diferentes tipos de madeira. Isso é possível, desde que sejam realizados estudos relacionando a retenção com tempo de tratamento e pressão aplicada, o que não é objetivo deste estudo, no entanto o protótipo foi preparado prevendo esta situação. A tabela 4 mostra as propriedades das principais madeiras de construção utilizadas nas zonas temperadas dos dois hemisférios.

Tabela 4: Principais tipos de madeira e algumas de suas propriedades^{19,20}.

Espécie	Durabilidade Natural	Classificação de Movimento	Permeabilidade
Madeiras Moles			
<i>Abies grandis</i>	ND	S	R
<i>Agathi robusta</i>	ND	-	-
<i>Araucária angustifolia</i>	ND	M	MR
<i>Dacrydium cupressium</i>	MD	-	R
<i>Larix decídua</i>	MD	-	R
<i>Picea spp</i>	ND	S	R
<i>Pinicea sitchensis</i>	ND	S	R
<i>Pinus spp</i>	ND	M	MR
<i>Pinus banksiana</i>	ND	-	MR
<i>Pinus contorta</i>	ND	S	R
<i>Pinus lambertiana</i>	-	S	-
<i>Pinus monticola</i>	ND	-	MR
<i>Pinus nigra</i>	ND	D	P
<i>Pinus patula</i>	ND	-	P
<i>Pinus pinaster</i>	MD	-	R
<i>Pinus ponderosa</i>	ND	-	MR
<i>Pinus radiata</i>	ND	M	MR
<i>Pinus resinosa</i>	ND	-	MR
<i>Pinus strobes</i>	ND	S	MR
<i>Pinus</i> Crescimento lento (Hemisfério norte)	MD	M	R
<i>Sylvestris</i> Crescimento rápido (Ilhas Britânicas)	ND	M	MR
<i>Pseudotsuga</i> Crescimento lento (Canadá)	MD	S	R
<i>menziesii</i> Crescimento rápido (Ilhas Britânicas)	ND	S	R
<i>Sequoia sempervirens</i>	D	-	MR
<i>Taxodium distichum</i>	D	-	MR
<i>Thuja plicata</i>	D	S	R
<i>Tsuda heterophylla</i>	ND	S	R
Madeiras Duras			
<i>Acer spp</i>	ND	M	P
<i>Afzelia spp</i>	VD	S	ER

<i>Albizia</i> spp	VD	-	ER
<i>Aucoumea klaineana</i>	ND	-	-
<i>Baikiaea plurijuga</i>	VD	S	-
<i>Bétula pendula</i>	ND	L	P
<i>Carya</i> spp	ND	-	-
<i>Castanea sativa</i>	D	S	ER
<i>Chlorophora excelsa</i>	VD	S	ER
<i>Dipterocarpus</i> spp	MD	M	MR
<i>Entandrophragma angolense</i>	ND	S	ER
<i>Entandrophragma cylindricum</i>	MD	M	-
<i>Entandrophragma utile</i>	D	M	ER
<i>Eucalyptus citriodora</i>	MD	-	ER
<i>Eucalyptus diversicolor</i>	MD	L	ER
<i>Eucalyptus grandis</i>	MD	-	ER
<i>Eucalyptus saligna</i>	MD	-	ER
<i>Eucalyptus marginata</i>	VD	M	ER
<i>Fagus sylvatica</i>	ND	L	P
<i>Fraxinus excelsior</i>	ND	M	MR
<i>Gonystylus macrophyllum</i>	ND	L	-
<i>Gossweilerodendron balsamiferum</i>	D	S	R
<i>Guarea cedrata</i>	D	S	ER
<i>Juglans regia</i>	MD	M	R
<i>Khaya anthotheca</i>	MD	S	ER
<i>Khaya ivorensis</i>	MD	S	ER
<i>Khaya nyasica</i>	MD	S	ER
<i>Nauclea diderrichii</i>	VD	S	MR
<i>Nesogordonia papaverifera</i>	MD	M	MR
<i>Ocotea rodiaei</i>	VD	M	ER
<i>Pericopsis elata</i>	VD	S	ER
<i>Quercus</i> spp (americana - vermelha)	ND	M	R
<i>Quercus</i> spp (americana – branca)	D	M	ER
<i>Quercus</i> spp (japonês)	ND	M	-
<i>Quercus cerris</i>	MD	L	ER
<i>Quercus robur</i>	D	M	ER
<i>Quercus petraea</i>	D	M	ER
<i>Shorea</i> spp (vermelho escuro)	MD		ER
<i>Shorea</i> spp (vermelho claro)	D	S	ER
<i>Shorea</i> spp (branca)	-	-	MR
<i>Shorea</i> spp (amarela)	MD	M	ER
<i>Swietenia macrophylla</i>	D	S	ER
<i>Tectona grandis</i>	VD	S	ER
<i>Terminalia ivorensis</i>	D	S	ER
<i>Terminalia superba</i>	ND	S	MR
<i>Tieghemella africana</i>	VD	S	ER
<i>Triplochiton scleroxylon</i>	ND	S	R
<i>Ulmus</i> spp	ND	M	MR

Notas:

1. Durabilidade (siglas descritas nas abreviaturas), refere-se apenas a resistência a apodrecimento por fungos quando em contato com o solo, a vida em anos foi baseada em testes de campo em clima temperado, como descrito

na nota técnica número 40 do laboratório Princes Risborough na Inglaterra.

2. Movimentos (siglas descritas nas abreviaturas), refere-se a soma da porcentagem das mudanças nas dimensões radiais e tangenciais para mudanças na umidade da atmosfera de 90% para 60%, como descrito na nota técnica número 38 do laboratório Princes Risborough na Inglaterra.

3. Permeabilidade (siglas descritas nas abreviaturas), testes de acordo como o descrito na nota técnica número 54 do laboratório Princes Risborough na Inglaterra.

1.2.6 FATORES QUE AFETAM O TRATAMENTO PRESERVATIVO

A eficiência de um tratamento preservativo depende do preservativo empregado e da maneira como o preservativo é aplicado a madeira. A retenção e a penetração são os dois parâmetros usualmente empregados no julgamento de um tratamento preservativo, com respeito à aplicação do preservativo à madeira. Tanto um como outro dependem das características da madeira e dos fatores físicos envolvidos no processo de tratamento propriamente dito.

1.2.6.1 PRESSÃO

É evidente que a pressão é um fator importante nos métodos industriais de tratamento. A pressão é responsável pelo caminhamento do preservativo dentro da madeira. Em igualdade das outras condições, pressões mais elevadas aceleram o escoamento do líquido pelos capilares da madeira e também tendem a promover uma impregnação mais profunda. De acordo com a espécie de madeira a pressão aconselhada para o tratamento pode variar bastante. Na Austrália, por exemplo, já têm sido empregadas pressões de $7,09 \times 10^6$ Pa (70 atm) para impregnação de cerne de eucalipto, valor esse que é de três a cinco vezes maior que as pressões usadas para nossas madeiras de coníferas e mesmo até para nossas madeiras duras. Usualmente não se ultrapassa o máximo de $1,82 \times 10^6$ (18 atm) e o valor médio é de $1,27 \times 10^6$ Pa (12,6 atm) ou mesmo menos que isso.

1.2.6.2 TEMPERATURA

A temperatura influi no tratamento porque diminui a viscosidade dos óleos e também altera a permeabilidade da madeira. Creosoto, soluções de creosoto-alcatrão, óleos pesados, etc., têm sua viscosidade inversamente proporcional a uma certa potência da temperatura sendo, portanto, altamente desejável que a temperatura do tratamento seja elevada. Já a influência da temperatura

na permeabilidade da madeira é menos pronunciada.

Temperaturas elevadas também são desejáveis para esterilizar as madeiras que porventura estejam contaminadas com organismos xilófagos. Para não se afetar a resistência mecânica das peças tratadas, geralmente não se ultrapassa de 100-110°C, para o tratamento com preservativos oleosos. Para os preservativos hidrossolúveis, não se aconselha o aquecimento acima de 60°C. Apesar de ser viável e aconselhável o tratamento térmico ele diminui consideravelmente a velocidade de tratamento já que para ter efetividade em temperaturas menores que 60°C a permanência da madeira no tratamento térmico deve ser maior que 3 horas. Por isso, o método é pouco utilizado e consideraremos para fins deste trabalho que a temperatura foi mantida constante em 25°C.

1.2.6.3 TEMPO

À medida que se aumenta o tempo do período de pressão, a penetração tende a ser mais profunda e as retenções mais altas. Em compensação, tratamentos demorados são dispendiosos, embora não haja perigo de afetar as características da madeira.

Quando não se pode elevar a temperatura nem a pressão de tratamento, a solução é prolongar o tempo de impregnação. Resumindo: temperatura, pressão e tempo, devem ser equilibrados de forma a se obter a penetração e a retenção desejadas sem se prejudicar a madeira².

1.2.6.4 PROCESSOS SEM PRESSÃO

1.2.6.4.1 PROCESSOS DE DIFUSÃO

O fenômeno de difusão pode ser definido como o deslocamento espontâneo de uma substância através de um determinado meio, de uma zona de potencial químico elevado para uma zona de potencial químico mais baixo. Na maioria dos casos práticos, a diferença de potencial químico se deve a uma diferença de concentração. Assim, se uma peça de madeira saturada de água for submersa completamente numa solução contendo sais preservativos, haverá uma migração de íons da solução para o interior da madeira, até que se estabeleça o equilíbrio de potencial, dentro e fora da madeira. Como a difusão na direção longitudinal é mais rápida,

dependendo das dimensões da peça, o caminhamento do preservativo dentro dos elementos longitudinais da madeira será predominante. É importante lembrar que o fenômeno da difusão só se processa quando a madeira se encontra inicialmente com elevado teor de umidade. A secagem, mesmo que parcial, além de comprometer seriamente a difusão, pode causar o bloqueio do movimento da solução nos capilares da madeira pelo aparecimento de bolhas de ar em seu interior².

Como já foi mencionado, a solução preservativa caminha preferencialmente pelos vasos e pelas cavidades celulares, para então se difundir gradualmente através da substância lenhosa. Se houver uma secagem rápida após o tratamento, não haverá umidade suficiente para que o produto preservativo se distribua de forma homogênea por toda a peça. Por esse motivo, nos tratamentos envolvendo difusão, sempre se recomenda que a madeira seja armazenada à sombra, com pouca ventilação, por um período de três a quatro semanas, antes da sua utilização. Esse período de armazenamento após o tratamento permite ainda a complementação das reações químicas que determinam a fixação do preservativo na madeira².

1.2.6.4.2 PROCESSOS DE SUBSTITUIÇÃO DA SEIVA

É um processo prático que pode ser empregado para madeiras roliças, descascadas e com elevado teor de umidade. Baseia-se na substituição da seiva por uma solução preservativa hidrossolúvel. Para o tratamento das peças prepara-se uma solução preservativa a 5 % em massa, colocando-a num recipiente até uma altura de 40 cm. É comum o uso de tambores cortados ao meio. As peças a serem tratadas são colocadas na posição vertical, com a base imersa na solução preservativa. A fim de impedir a evaporação, pode ser colocada na superfície da solução uma camada protetora de óleo.

O tratamento deve ser efetuado em local abrigado da chuva e que permita perfeita ventilação entre as peças. À medida que se processa a evaporação da água da seiva, a solução preservativa penetra por difusão e capilaridade. Para o período que se segue ao tratamento propriamente dito, são válidas as mesmas recomendações feitas no item anterior².

1.2.6.4.3 PROCESSO DO BANHO QUENTE-FRIO

Esse processo é indicado para o tratamento de madeira seca com a utilização de preservativos de natureza oleosa. É um processo simples de impregnação de madeira sem a

utilização de equipamentos caros. Para o tratamento são necessários dois recipientes, um para o banho quente e outro para o banho frio. A temperatura do banho quente varia, em geral, entre 90 a 110°C, havendo um limite superior de temperatura relacionado ao ponto de saturação de vapor (*flash-point*) do veículo oleoso empregado. Por outro lado, a temperatura do banho frio é a ambiente².

As peças a serem preservadas são colocadas inicialmente no banho quente por um período de tempo suficiente para que a madeira entre em equilíbrio térmico com a solução. Pela lei de Fourier, fica evidente que esse tempo será função direta das dimensões das peças, uma vez que a constante de transmissão de calor é pequena para espécies de madeira diferentes.

O aumento da temperatura, além de baixar a viscosidade do óleo, causa a expansão do ar das células da madeira, que é parcialmente expulso. Após o período de permanência no banho quente, as peças são transferidas para o banho frio. Voltando à temperatura ambiente o ar remanescente da madeira se contrai, e então ocorre a absorção do líquido preservativo.

1.2.6.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO COM PRESSÃO

Os processos de impregnação com pressões superiores à atmosférica são, sem dúvida, os mais eficientes em razão da distribuição e penetração mais uniforme do preservativo na peça tratada; além disso, nos processos com pressão, há um maior controle do preservativo absorvido, resultando na garantia de uma proteção efetiva com economia de preservativo. Por esse motivo é também o mais utilizado industrialmente e para o qual se destina a proposta de automação deste trabalho.

Em contraposição, tais processos apresentam algumas desvantagens como o custo do equipamento e de sua manutenção, mão-de-obra mais especializada e o transporte da madeira até a usina de tratamento. De um modo geral, nestes processos, a madeira a ser tratada é disposta em vagonetas que são conduzidas, em linha de bitola estreita, até o interior da autoclave de tratamento. Após o fechamento da autoclave é feita a introdução do preservativo, seguida pela aplicação de pressão. Essa pressão é mantida até ser alcançada a absorção pretendida².

1.2.6.5.1 PROCESSOS DE CÉLULA CHEIA

1.2.6.5.1.1 PROCESSO BETHELL

O primeiro processo a pressão foi desenvolvido por John Bethell, na Inglaterra, e patenteado em 1838. É constituído essencialmente pelas fases que apresentamos a seguir: Carregamento, onde a

madeira seca é colocada na autoclave de tratamento. Faz-se um vácuo inicial durante um tempo que varia de 5 min a 10 min, conforme a permeabilidade da madeira. A função desse vácuo é extrair parte do ar das camadas superficiais da madeira, para facilitar a entrada do preservativo no seu interior. O processo completo é ilustrado na figura 4².

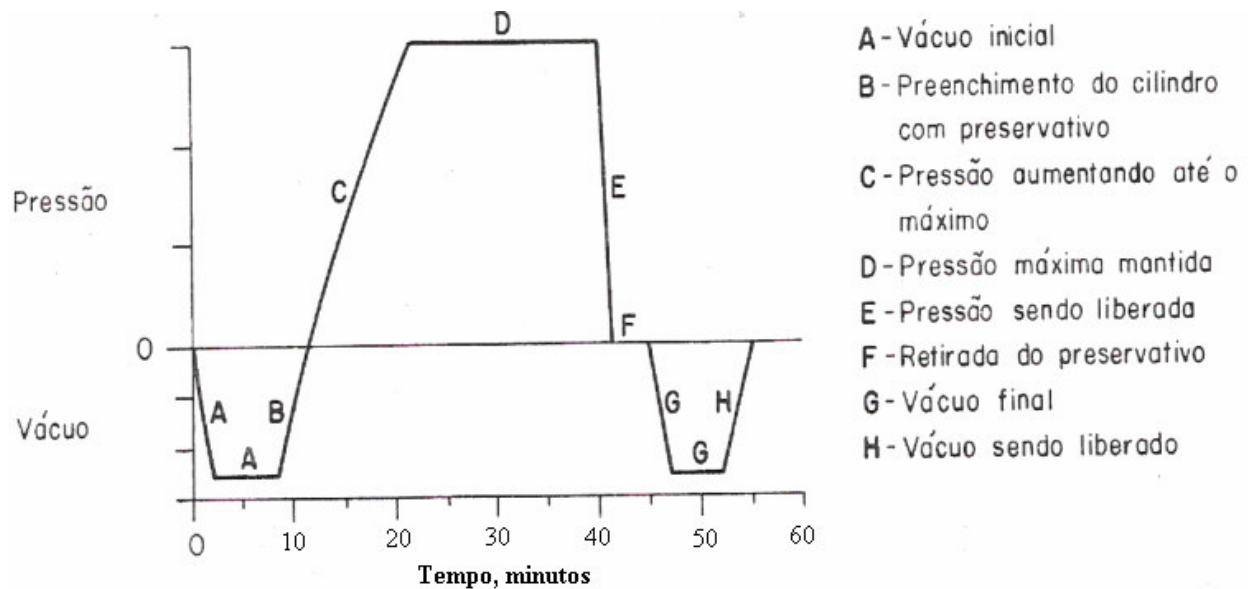


Figura 4: O processo Bethell.

A admissão do preservativo quente (80-100°C) é feita aproveitando-se o vácuo existente no interior da autoclave. A admissão pode ser completada, se necessário, com auxílio de uma bomba de transferência. No fim dessa etapa, a autoclave deverá estar completamente cheia com a solução preservativa sem a ocorrência de bolsas de ar. Após o enchimento da autoclave e parte do tanque medidor liga-se o compressor de bomba de pressão até que seja atingida a pressão máxima e mantém-se esta pressão por tempos entre duas e três horas, conforme a permeabilidade da madeira. Após a impregnação a descarga é feita pela diferença de pressão existente entre a autoclave e o tanque reservatório e, caso não seja suficiente, a descarga pode ser complementada mediante uma bomba de transferência ou por ar comprimido. Segue uma etapa de vácuo cuja finalidade é a eliminação do excesso de preservativo sobre a superfície da madeira, eliminando um desperdício.

1.2.6.5.1.2 PROCESSO BURNETT

Esse processo foi patenteado por Burnett, em 1838, que preservou madeira pelo processo de célula cheia com cloreto de zinco. Atualmente o processo compreende as etapas descritas no processo Bethell geralmente à temperatura ambiente, com a única diferença que o preservativo empregado é de natureza hidrossolúvel¹.

1.2.6.5.1.3 PROCESSO BOULTON

O processo Boulton é um processo de célula cheia no qual a fase inicial consiste em submeter a madeira a uma secagem sob vácuo na própria solução preservativa oleosa mantida entre 80-100 °C. Essa operação tem como finalidade remover a água da madeira para que possa receber a solução preservativa. As outras fases do processo são idênticas aos dois processos anteriores. A duração do tratamento pelo processo Boulton depende do teor de umidade e do tamanho das peças a serem preservadas.

1.2.6.5.1.4 PROCESSO DAS PRESSÕES OSCILANTES

Esse método foi desenvolvido na Suécia e aperfeiçoado posteriormente nos Estados Unidos. É recomendado para madeiras bastante impermeáveis e consiste na aplicação de ciclos curtos e alternados de pressão e vácuo na madeira imersa na solução preservativa contida na autoclave. Como esse método se presta à preservação de madeira verde, a distribuição e a penetração do preservativo serão bastante influenciadas pelo teor inicial de umidade da madeira¹.

1.2.6.5.2 PROCESSOS DE CÉLULA VAZIA

Nos processos de célula vazia, não se faz o vácuo inicial; o preservativo é injetado na madeira sem a retirada do ar de seu interior. Como consequência, ocorre uma compressão do ar dentro da madeira durante o período de impregnação e, quando a pressão é interrompida esse ar se expande e expulsa parte do preservativo. Com isso, consegue-se uma boa penetração sem muito consumo de preservativo. Normalmente são distinguidos dois tipos de tratamento de célula vazia, o de Lowry e o de Rueping.

No processo Lowry, o preservativo é injetado na madeira contra o ar já existente nas células, portanto à pressão atmosférica. No processo Rueping (Figura 5), a fase inicial do tratamento

consiste na compressão do ar já existente na madeira, e só então o preservativo é recalçado para autoclave, sem que seja permitida a queda de pressão do ar. Ao término do período de impregnação, o ar inicialmente bombeado para o interior da madeira se expande e chega a expulsar até dois terços do total de preservativo absorvido. No caso de madeiras permeáveis, esse processo de tratamento assegura penetrações profundas e retenções necessárias para a inibição dos fungos apodrecedores ¹.

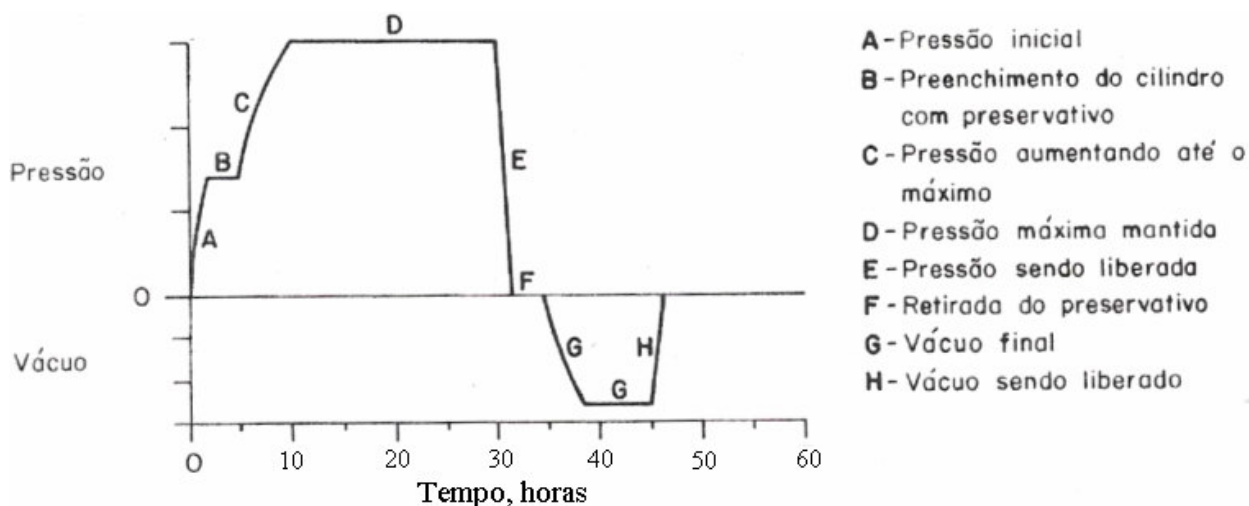


Figura 5: Processo Rueping.

1.3 ASPECTOS LEGAIS SOBRE TRATAMENTO DE MADEIRAS

1.3.1 LEI Nº 4.797, DE 29 DE OUTUBRO DE 1965

Publicada no Diário Oficial da União de 22/10/1965, e regulamentada pelo Decreto nº 58.016/66. Torna obrigatório, pelas empresas concessionárias de serviços públicos, o emprego de madeiras preservadas, e dá outras providências.

Art. 1º - Passa a ser de uso obrigatório em todo o território nacional, em serviços de utilidade pública explorados por empresas estatais, paraestatais e privadas, destinados aos transportes ferroviários e rodoviários, serviços telegráficos, telefônicos e de fornecimento de eletricidade, o emprego de madeiras preservadas, especialmente preparadas e trabalhadas para este fim.

Parágrafo único. A obrigatoriedade a que se refere o presente artigo será observada exclusivamente com relação às essências florestais passíveis de tratamento.

Art. 2º - Considera-se madeira preservada a que for tratada com substâncias químicas, que assegurem satisfatória conservação das peças, especialmente quando em contato com o solo ou sob condições que contribuam para a diminuição de sua durabilidade.

Parágrafo único. Deverão ser usadas para este fim substâncias preferencialmente nacionais.

Art. 3º - Aplica-se à importação de matérias-primas ou preparados de emprego específico na preservação de madeiras os dispositivos do artigo 4º e seus parágrafos, da Lei nº 3.244, de 14 de agosto de 1957.

§ 1º - O departamento de Recursos Naturais Renováveis, do Ministério da Agricultura, indicará os produtos ou preparados, de uso essencial na preservação das madeiras, que devam gozar dos benefícios do artigo 4º da citada Lei nº 3.244.

§ 2º - A importação dos produtos de que trata este artigo far-se-á na forma das instruções baixadas pelo Conselho de Política Aduaneira.

Art. 4º - O Departamento de Recursos Naturais Renováveis será devidamente aparelhado, a fim de poder orientar e fiscalizar, diretamente ou mediante acordo com órgãos estaduais, os trabalhos que se relacionem com a extração e tratamento de madeiras.

Art. 5º - O Departamento de Recursos Naturais Renováveis fiscalizará o cumprimento desta Lei e aplicará as respectivas sanções, graduando-as conforme a gravidade de que se revestirem.

Parágrafo único. As entidades a que se refere o artigo 1º ficarão sujeitas, pela violação desta Lei, à multa de 5 (cinco) a 20% (vinte) do valor da madeira que deixar de ser preservada, respondendo por ela a pessoa jurídica, em caso de empresa privada, ou o diretor do serviço, em caso de empresa estatal ou paraestatal.

Art. 6º - O Poder Executivo expedirá dentro de 90 (noventa) dias, a contar da data da publicação desta Lei, o regulamento necessário à sua execução.

Art. 7º - Esta Lei entra em vigor na data de sua publicação.

Art. 8º - Revogam-se as disposições em contrário²¹.

1.3.2 NORMAS BRASILEIRAS RELACIONADAS AO TEMA

Devido à óbvia necessidade de respeito aos direitos autorais, não é possível a inclusão das normas no corpo do trabalho, no entanto abaixo são relacionadas algumas Normas Brasileiras (NBR) relacionadas ao tratamento de madeiras, com uma pequena descrição de seus respectivos temas:

- **NBR 5425:** Guia para a inspeção por amostragem no controle e certificação de qualidade, procedimento técnico;
- **NBR 5426:** Planos de amostragem e procedimentos na inspeção por atributos, procedimento técnico;
- **NBR 5427:** Guia para utilização da NBR 5426 – Planos de amostragem e procedimentos na inspeção por atributos, procedimento técnico;
- **NBR 5428:** Procedimentos estatísticos para determinação de validade de inspeção por atributos feita pelos fornecedores, procedimento técnico;
- **NBR 6232:** Poste de madeira – Penetração e retenção de preservativos, método de ensaio;
- **NBR 6966:** Dormente, terminologia;
- **NBR 7511:** Dormente de Madeira, especificação;
- **NBR 7641:** Via permanente ferroviária, terminologia;
- **NBR 9075:** Ficha técnica para o transporte ferroviário de mercadoria perigosa – Característica e dimensões, padronização;
- **NBR 11430:** Via férrea – Inclinação, padronização;
- **NBR 12306:** Material e equipamento – Homologação, procedimento;
- **NBR 12803:** Condições exigíveis para dormente de madeira preservada, sob pressão e em processo de célula cheia, em usina de preservação de dormente, para via férrea.
- **NBR 19000:** Normas de gestão da garantia da qualidade – Diretrizes para seleção e uso, procedimento técnico.

Alguns dos parâmetros estabelecidos nas NBR acima citadas são uma confirmação da necessidade de se desenvolver o sistema de automação proposto nesta dissertação. Resumidamente são citados abaixo estes parâmetros e alguns de seus detalhamentos:

- **Garantia:**

“O dormente de madeira preservada é garantido, no mínimo, até 31 de dezembro do ano N + 15, sendo N o ano de preservação contra qualquer falha das unidades do lote fornecido, independentemente dos resultados da inspeção do comprador no recebimento, observando-se”:

- a) admite-se, no decorrer dos primeiros cinco anos de garantia, uma falha total de 1%;
- b) do 6º ao 10º ano, admite-se 1% de falhas para cada período de 1(um) ano, acumulando-se no máximo, 6% de falhas permitidas no fim do 10º ano;
- c) do 11º ao 15º ano, admite-se 2% de falhas para cada período de 1 ano, acumulando-se no máximo 16% de falhas permitidas no fim do período de garantia”.

“Considera-se falha, para efeito dessa garantia, o ataque de fungos (apodrecimento) ou térmitas no alburno exigindo-se a troca”.

“O fornecedor se compromete a indenizar o comprador por toda substituição por falhas além dos limites fixados acima, por material idêntico e novo”.

“A indenização não depende do motivo da falha (preservação inadequada ou defeito do material) ou do local de estocagem e aplicação”.

“A indenização compreende a reposição do material substituído e, também, os custos dos transportes, conforme acertado entre comprador e fornecedor, no pedido”.

- **CCA:**

“O CCA a ser aplicado tem a seguinte composição”:

- a) Cromo, hexavalente, calculado como CrO_3 47,5%;
- b) Cobre, calculado como CuO 18,5%;
- c) Arsênio, calculado como As_2O_5 34,0%”.

“O CCA (ou a solução preservativa) é formulado com produtos de pureza acima de 95%, base anidra, que possam fornecer Cr, Cu e As, de acordo com a composição já mencionada”.

“As porcentagens mencionadas podem sofrer variações de 1/20 de seu valor, para mais ou para menos”.

- **Teor de umidade:**

“O teor de umidade médio de um lote a ser submetido ao tratamento é de, no máximo 30%, para a impregnação com CCA”.

- **Penetração:**

“A penetração do preservativo deve atingir integralmente todo o alburno, em qualquer ponto da peça”.

- **Retenção:**

“O valor mínimo de retenção de ingredientes ativos de qualquer peça, para madeira preservável, é de 9,6 kg/m³, em kg de ingrediente ativo na base óxido”.²²

1.4 POTENCIOMETRIA E ELETRODOS SELETIVOS A ÍONS

A potenciometria é uma técnica bem conhecida dos químicos, sendo sua base estabelecida por Nernst em 1888, descrevendo a origem do potencial de eletrodo entre um metal e uma solução contendo íons deste metal, e o potencial redox entre um metal inerte e uma solução contendo um sistema redox²³. No início do século XX, em geral era grande a necessidade de quantificar o grau de acidez, o que fez com que houvesse grande interesse nesta área. O primeiro sensor potenciométrico usado para medir a acidez de uma solução aquosa foi o eletrodo de hidrogênio, proposto por Nernst, em 1897²⁴, mas que devido à sua complexidade não tinha finalidade prática. Em 1906, Cremer²⁵ desenvolveu o eletrodo de vidro para as medidas de acidez, sendo posteriormente aperfeiçoado por Haber e Klemensiewicz²⁶. Apesar da potenciometria ter surgido no fim do século XIX, o maior desenvolvimento dos ISE ocorreu a partir de 1957, com os trabalhos teóricos de Eisenman e Nikolski^{27,28}. A primeira grande revolução na construção dos ISE pode ser atribuída a Ross²⁹⁻³¹. Em 1966, trabalhando para empresa Orion, ele propôs um novo conceito de eletrodo para cálcio, o de membrana líquida, e posteriormente desenvolveu em conjunto com Frant³⁰, o que seria um dos ISE mais empregados mundialmente até hoje, depois do eletrodo de vidro, o eletrodo de fluoreto à base de cristal de LaF₃. Concomitantemente, Stefanec e Simon^{32,33} descobriram a possibilidade de utilizar polipeptídeos como materiais eletroativos, denominados de carregadores neutros. Este trabalho culminou com a utilização da valinomicina para construção do ISE para potássio, o qual apresentava uma impressionante seletividade para este íon, frente aos outros íons de metais alcalinos ou amônio.

A segunda revolução ocorreu em 1970, no País de Gales, com Moody, Oke e Thomas³⁴, que usaram pela primeira vez, eletrodos de membrana líquida à base do polímero PVC. A introdução do PVC como material de membrana simplificou bastante a construção dos ISE. A importância destes trabalhos é demonstrada pelo fato de que o ISE-K baseado em valinomicina e matriz de PVC é atualmente utilizado em quase todos os analisadores clínicos comercializados. Dentro deste contexto, o desenvolvimento dos ISEs-Enzimáticos³⁵, causou a terceira grande revolução nos ISE, permitindo que os sensores potenciométricos pudessem ser utilizados na medida de substâncias biológicas não iônicas. Estes dispositivos, comumente designados como biossensores, se baseiam na imobilização de um material biologicamente ativo, em geral enzimas, sobre a superfície de um transdutor, neste caso, um ISE que responda para a espécie

formada na reação enzimática. Finalmente, pode-se considerar que a última revolução dos ISE ocorreu com o desenvolvimento do transistor de efeito de campo sensível a íon (ISFET)³⁶. A importância dos ISFET pode ser atribuída à sua capacidade de miniaturização e a possibilidade de usar os processos da microeletrônica na sua microfabricação. Isto permitiria a produção em massa destes sensores, os quais poderiam ser empregados na monitoração de espécies de interesse *in vivo*³⁷.

A história da potenciometria e principalmente, com referência ao desenvolvimento e comercialização dos eletrodos íon-seletivos, é bem mais ampla do que aqui abordada, e maiores detalhes podem ser obtidos nos artigos de Janata³⁷, Thomas³⁸, Frant^{39,40}, Ruzicka⁴¹ e Pungor⁴² ou em monografias^{42,43} sobre o assunto.

Durante quase um século, desde o aparecimento do eletrodo de vidro²⁵, surgiram muitas controvérsias para explicar o mecanismo de funcionamento dos ISE baseados em membranas. Inicialmente, o mecanismo mais difundido era aquele baseado no potencial de Donnan⁴⁴, onde uma distribuição desigual de íons entre duas fases separadas por uma membrana semi-permeável ocorria quando os íons eram capazes de permear a membrana, provocando assim, um equilíbrio eletroquímico e conseqüentemente, um potencial elétrico era estabelecido entre os dois lados da membrana. Contudo, o mecanismo mais difundido foi o baseado na teoria de troca iônica entre os íons Na⁺ na camada de gel da membrana de vidro com os íons H⁺ na solução^{45,46}. Em 1935-36, Teorell⁴⁷, Meyer e Sievers⁴⁸ provaram que o mecanismo de troca iônica não poderia explicar o desenvolvimento do potencial num ISE, e propuseram o potencial de fase-limite (*boundary-potential*), contudo eles mantiveram os conceitos teóricos de membrana porosa contendo cargas em sítios fixos. Posteriormente, Pungor e Tóth⁴⁹ assumiram que o potencial se desenvolvia somente na superfície do eletrodo.

Atualmente, o conceito da dupla-camada elétrica e duplo capacitor, com ênfase na interface eletrodo-solução tem sido a proposta mais aceita para explicar o desenvolvimento do potencial elétrico nos ISEs⁴². Assim, os princípios básicos de funcionamento de um ISE estão diretamente associados, com o que ocorre na interface eletrodo-solução.

1.4.1 O MECANISMO DE RESPOSTA DOS ELETRODOS ÍON-SELETIVOS

Os modelos de interface eletrodo-solução, apesar de não estarem inteiramente elucidados, contribuem para compreensão do mecanismo de funcionamento dos eletrodos íon-seletivos. Processos eletroquímicos, freqüentemente se dividem em processos parciais caracterizados por suas velocidades, as quais são limitadas pela resistência ao processo. Nesses processos, ocorrem acúmulos de cargas em camadas, que podem ser representadas como capacitores. Então, o circuito eletrônico equivalente para uma interface eletrificada é um capacitor associado em paralelo com um resistor (Figura 3)⁵⁰.

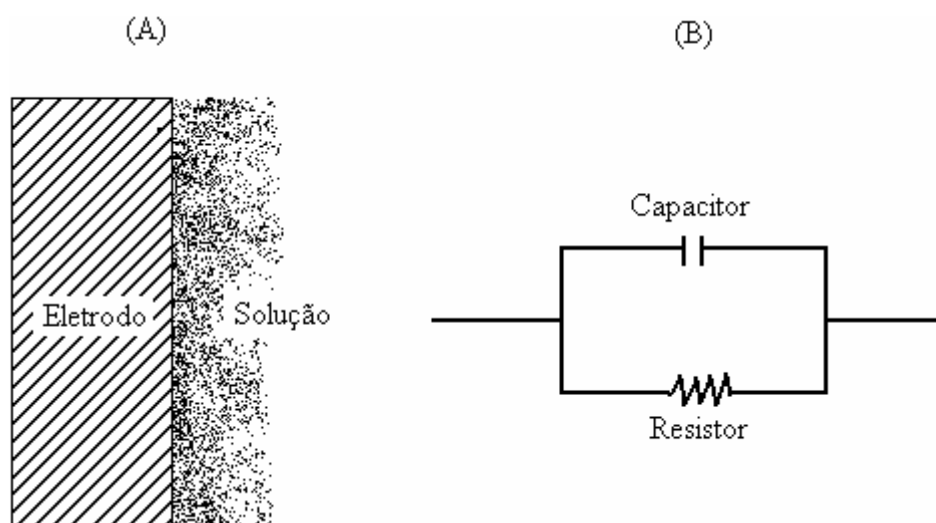


Figura 3. (A) Interface eletrificada eletrodo-solução (B) Circuito eletrônico equivalente, quando $R \rightarrow \infty$ a interface é polarizável e para $R \rightarrow 0$, a interface é não-polarizável.

Para uma interface idealmente polarizável a resistência tende ao infinito, enquanto para a interface não-polarizável a resistência tende a zero. Quando o circuito é conectado à uma fonte de tensão, se a resistência é muito elevada, o capacitor se carrega até o valor de potencial da fonte. Este é o comportamento da interface polarizável. Caso a resistência em paralelo com o capacitor seja baixa, então qualquer tentativa para mudar o potencial que passa através do capacitor é compensada pelo escoamento de cargas através do caminho de baixa resistência, que nada mais é que o comportamento da interface não-polarizável. O que faz com que a interface decida resistir (interface não polarizável) ou aceitar mudanças de potencial (interface polarizável) é a velocidade com que a transferência de cargas ocorre através da mesma⁵⁰. O exemplo clássico de interface não-polarizável é o eletrodo de Calomelano ou melhor, os eletrodos utilizados como referência. Contudo, este modelo simplificado de circuito eletrônico, também deve levar em consideração os processos estáticos e dinâmicos que ocorrem em uma

célula eletroquímica. Assim, Buck⁵¹ propôs que, um circuito equivalente para uma célula eletroquímica potenciométrica corresponderia a cinco circuitos RC paralelos ligados em série. Cada circuito RC seria devido as seguintes características: ao volume do eletrodo, a reação superficial, as reações de adsorção na superfície do eletrodo, a geração e recombinação das cargas carregadas e ao processo de difusão dos íons. Na prática, nas medidas potenciométricas, não é possível medir a diferença de potencial (ddp) absoluta que cruza uma interface eletrodo-solução e somente a ddp de um sistema de interfaces ou célula eletroquímica. Isto acontece porque na medida de potencial, o processo por si mesmo, isto é, a imersão dos eletrodos na solução, introduz diferenças de potencial, as quais são também medidas, e esta soma não pode representar a ddp desejada⁵⁰, daí a necessidade nas medidas potenciométricas serem realizadas com um eletrodo de referência.

Não se pode esquecer também, do potencial de junção líquida que ocorre nas interfaces com concentrações diferentes de eletrólito de mesma natureza. Por exemplo, no caso de duas soluções de HCl, uma 0,1 e a outra 0,01 mol L⁻¹ separadas por uma membrana porosa, haverá tendência de difusão dos íons H⁺ e Cl⁻ da solução mais concentrada para a mais diluída. Como a mobilidade dos íons H⁺ é cerca de cinco vezes maior que a dos íons cloreto, eles se difundem mais rapidamente, fazendo com que a transferência de cargas da solução mais concentrada para a mais diluída resulte no aparecimento de um potencial de junção da ordem de + 40 mV. Daí os eletrodos de referência serem preenchidos com solução de KCl saturado (4,2 mol L⁻¹ à 25 °C), pois a mobilidade dos íons cloreto é apenas ligeiramente maior do que a dos íons potássio e assim, o potencial de junção é apenas da ordem de -1 mV. Outro fator é o potencial de assimetria devido a irregularidade na construção da membrana⁵². Além disto, é importante lembrar que as medidas de potencial não podem ser realizadas com simples voltímetros. Estes aparelhos drenam uma quantidade de corrente substancial ($\cong 1$ mA), e desde que o potencial na interface depende da corrente que passa através dela, esta situação pode originar um efeito no qual a medida do instrumento afeta e muda a quantidade que está sendo medida. Esta medida é então realizada com milivoltímetros eletrônicos que requerem correntes da ordem de 10⁻¹⁴ A e apresentam impedância de entrada de 10⁸ Ω . Alternativamente, um simples circuito de compensação, um galvanômetro ligado em série com uma resistência elevada ($\cong 1$ M Ω), onde o potencial da célula eletroquímica é balanceado contra uma fonte de potencial externa até que a corrente que atravessa o galvanômetro seja nula^{50,52}, pode também ser utilizado na medida do potencial de células eletroquímicas com eletrodos íon-seletivos.

O mecanismo de trabalho dos sensores íon-seletivo podem ser interpretados à luz dos conceitos citados anteriormente, sobre as medidas potenciométricas e modelos de interface eletrodo-solução. Para os eletrodos de primeira espécie (metal), a transferência de elétrons era a etapa da reação determinante do potencial, porém esta explicação não era aplicável para os eletrodos de membrana, como por exemplo, o de vidro. A resposta veio alguns anos depois com os estudos realizados por Donnan⁴⁴. Ele separou duas soluções de haleto de metal alcalino por uma membrana semi-permeável. Se o eletrólito de um lado da membrana contém um íon que pode difundir através dela, uma distribuição desigual de íons permeáveis é observada, estabelecendo desta forma um equilíbrio eletroquímico e conseqüentemente, um potencial elétrico era estabelecido entre os dois lados da membrana. Apesar desta explicação ser plausível e clara para o fenômeno observado por Donnan, o conceito de difusão através da membrana de vidro por íons hidrogênio foi definitivamente contestada por Haugaard⁵³, através de análise química e por Schwabe e Dahms⁵⁴ com experimentos utilizando tritium. Em tais casos, nenhum fenômeno de difusão através da membrana de vidro foi observado. Outra proposta para o mecanismo de resposta do eletrodo de vidro foi então baseado na teoria de troca iônica. Neste caso, os íons Na^+ na camada de gel da membrana de vidro eram substituídos pelos íons H^+ na solução entrando em um equilíbrio químico^{45,55,56}. Contudo, tal conceito não foi suportado pelos resultados experimentais. Primeiramente, se tal fenômeno de troca iônica ocorresse, não poderia causar uma mudança nas cargas interfaciais, e conseqüentemente uma ddp não poderia ser desenvolvida. Por outro lado, os íons sódio na camada gel da membrana deveriam se esgotar depois de um longo tempo de uso do eletrodo de vidro, resultando no colapso do sensor⁴². Outros trabalhos nesta área⁵⁷⁻⁶¹, mostraram definitivamente que o fenômeno de transporte por difusão através de uma membrana semi-permeável não poderia ser aplicado para explicar o potencial desenvolvido em uma membrana de vidro. Pungor^{61,62}, com o objetivo de examinar se o transporte de íons realmente poderia ser responsável pelo desenvolvimento do potencial, investigou as características físico-químicas de eletrodos de membrana contendo diferentes compostos. Ele observou que para transdutores metálicos (Pt, Al, Ag), as quais suas faces eram recobertas com uma membrana de borracha de silicone contendo iodeto de prata, o potencial desenvolvido não dependia do metal. Logo, uma lâmina de prata coberta com iodeto de prata, não poderia tomar parte no transporte de íons Ag^+ como era anteriormente suposto. Com o desenvolvimento de instrumentos adequados para a medida do tempo de resposta real de um eletrodo, os estudos realizados com o método de perturbação da concentração, mostraram que eletrodos de lâmina de prata, haletos de prata ou de potássio, onde este último contém um

componente complexante para potássio incorporado numa membrana polimérica, apresentavam tempos de resposta em torno de 20 ms. Isto indicava que o processo de difusão não deveria contribuir para a formação do potencial, uma vez que a difusão de íons através de uma membrana é muito menor que em solução, e o tempo para estabelecer o potencial deveria ser muito maior que aquele observado. Além disto, os eletrodos íon-seletivos para potássio, preparados a partir de diferentes agentes complexantes, valinomicina ou bis-éter-coroa, apresentavam o mesmo potencial para a mesma concentração de íons potássio na solução, indicando que somente o soluto era responsável pelo desenvolvimento do potencial elétrico. Antes de definir o mecanismo baseado na teoria do capacitor é importante ter-se em mente alguns conceitos fundamentais para sua melhor compreensão. É bem conhecido que uma bateria ou pilha gera uma ddp através de uma reação redox. A bateria é um dispositivo que não contém isolante e possui um ânodo e um cátodo que estão imersos em um meio eletrolítico. Quando o ânodo é conectado ao cátodo por um circuito externo uma corrente elétrica flui até que a reação química cesse, sendo em sua maioria reações reversíveis, seguindo os princípios de equilíbrio termodinâmico, ou seja, a equação de Nernst. Contudo, é bem conhecido que nenhuma reação redox está envolvida no desenvolvimento do potencial em um eletrodo de vidro ^{42,53}, pois caso isto ocorresse hidrogênio gasoso teria que ser produzido. Por outro lado, um capacitor eletrolítico é um dispositivo capaz de armazenar cargas elétricas, através de duas placas paralelas entre as quais há um isolante ou dielétrico, onde nenhuma reação redox reversível ocorre. Além disto, quando as placas carregadas são conectadas nenhuma corrente significativa flui, condição básica para a medida de ddp com eletrodos íon-seletivos. A ddp é proporcional a carga e uma constante denominada de capacitância. Assim, um eletrodo de vidro, ou melhor, de membrana é mais comparável a um capacitor do que uma bateria ⁴², sendo este conceito, o do capacitor eletrolítico, a base para compreensão do funcionamento dos ISE ^{42,63}. A Figura 4 apresenta um modelo esquemático de um eletrodo de membrana baseado neste conceito.

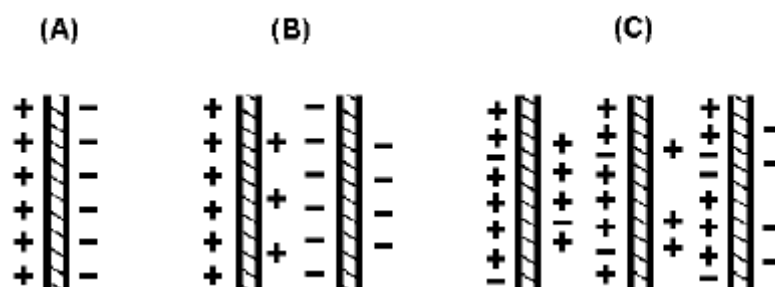


Figura 4. (A) Esquema de um capacitor de placas paralelas comumente usado em aparelhos eletrônicos, que é capaz de armazenar cargas quando um potencial é aplicado com uma bateria ou fonte de energia; (B) Modelo de um eletrodo de membrana; (C) Representação de um eletrodo de vidro ou outro qualquer de membrana, o qual apresenta uma estrutura superficial zwitteriônica.

Quando um eletrodo de vidro é imerso em uma solução eletrolítica, uma dupla camada é formada, contendo cargas na superfície ⁴². Desde que ambas as camadas, interna e externa, da membrana estão em contato com uma solução eletrolítica, duas dupla camadas são formadas, uma em cada lado da membrana. Considerando os modelos de interface eletrodo-solução apresentados anteriormente, em que uma dupla camada foi considerada como um capacitor, duas dupla camadas constituem um duplo-capacitor. A ddp é obtida pela diferença entre os potenciais na interface externa e interna. Um eletrodo capacitor pode ser considerado como uma membrana feita de qualquer material dielétrico ou semicondutor, o qual pode adsorver cátions e ânions em seus sítios ativos. O potencial de membrana é desenvolvido à partir das duas interfaces que armazenam cargas sobre a superfície através da adsorção na dupla camada. O eletrodo de vidro segue a Lei da Capacitância, onde as características da membrana de vidro são dadas pela constante de permissividade, a área, a espessura, e a capacitância da membrana. Quando estes fatores são constantes para uma mesma membrana de vidro, o potencial será proporcional a carga adsorvida sobre a membrana ⁴². Caso, somente cátions estejam adsorvidos sobre a superfície da membrana, a carga negativa é zero, resultando no aumento do potencial como aumento das cargas positivas. O inverso ocorre quando somente ânions estão adsorvidos, isto é, ocorre o decréscimo no potencial com o aumento das cargas negativas. Se ambas as cargas estão adsorvidas simultaneamente, o resultado é a soma das cargas positivas e negativas na superfície ⁴². Tais evidências foram demonstradas por Cheng⁴² com simples experimentos. Ele elaborou um sensor cilíndrico de vidro sensível ao pH onde o tubo foi selado contendo tampão fosfato pH 7,0 e um eletrodo de referência Ag/AgCl. Então, a superfície externa do eletrodo cilíndrico foi exposta a diferentes soluções de pH. Dependendo da área do eletrodo imersa na mesma solução de pH, em soluções ácidas era observado um aumento do potencial com o aumento da área do eletrodo imersa, ocorrendo o fenômeno oposto em soluções alcalinas, onde ocorria um decréscimo no potencial com o aumento da área do eletrodo imersa. Assim, em meio ácido o potencial aumenta para valores mais positivos como função do aumento dos íons H^+ adsorvidos sobre a superfície do vidro, enquanto que em meio alcalino o potencial aumenta para valores mais negativos como função dos íons OH^- . Esta é a diferença fundamental entre a teoria do eletrodo-capacitor com as teorias do passado, as quais não consideravam os íons OH^- como

regra no desenvolvimento do potencial. Similar experimento realizado com um eletrodo cilíndrico de vidro sensível aos íons Na^+ , observou-se que o potencial deslocava para valores mais negativos em soluções diluídas (10^{-2} - 10^{-5} mol L^{-1}) de nitrato de sódio em tampão de etilenodiamina, em $\text{pH} = 10,5$, com o aumento da área imersa do eletrodo. Contudo, para as medidas realizadas com o mesmo tampão para concentrações de íon sódio acima de 1 mol L^{-1} , o potencial permanecia praticamente constante ou aumentava para valores mais positivos com o aumento da área do eletrodo imersa. Isto mostra que o eletrodo de vidro para sódio também responde para H^+ e OH^- e a sua superfície, é então, zwitteriônica podendo adsorver ao mesmo tempo os íons Na^+ e OH^- . Então, o potencial desenvolvido é o resultado da diferença de cargas positivas e negativas adsorvidas. De maneira geral, o potencial desenvolvido num sensor potenciométrico é causado pela separação de cargas na superfície do eletrodo. Esta interpretação está diretamente associada com processos de quimissorção do íon primário proveniente da solução para a superfície do eletrodo. No caso dos contra-íons, estes se acumulam na fase líquida, a solução, ocorrendo a separação de cargas. Assim, o potencial químico do soluto é o responsável pelo sinal eletroquímico⁶¹.

1.4.2 A EQUAÇÃO DE NERNST A PARTIR DE PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS

Antes de definir a equação de Nernst a partir de dados termodinâmicos, um importante conceito que se deve ter em mente é o de reversibilidade e irreversibilidade. Num sentido químico, uma reação é irreversível quando seus produtos, ou não reagem entre si, ou o fazem produzindo compostos diferentes dos reagentes iniciais. Em termos eletroquímicos, uma célula eletroquímica só ocorre em condições de reversibilidade termodinâmica quando uma pequena variação na força eletromotriz (fem) provoca a inversão da reação, o que pode ser obtido numa célula galvânica, opondo à sua fem espontânea, um potencial ligeiramente maior que este. A reversibilidade termodinâmica é um estado ideal do qual os sistemas reais podem se aproximar em certas condições. A principal delas é que a reação na célula eletroquímica seja cineticamente rápida, de modo a responder instantaneamente a qualquer variação de potencial⁶⁴. A definição de reversibilidade termodinâmica é baseada na descoberta que a quantidade de energia convertida em trabalho e liberada espontaneamente, depende da velocidade de reação. O

trabalho máximo ocorre quando a velocidade da reação espontânea é infinitamente pequena. Quando a temperatura e a pressão se mantêm constante, o trabalho máximo que o sistema é capaz de fornecer é denominado de energia livre de Gibbs (ΔG). Em condições de reversibilidade termodinâmica, o trabalho máximo fornecido pelo sistema eletroquímico a pressão e temperatura constantes é igual a variação da energia livre de Gibbs, cuja a expressão pode ser obtida pela relação de Gibbs-Duhan⁶⁴.

$$-\Delta G = zF\Delta E \quad (29)$$

onde ΔG é a mudança do potencial químico da solução; z é a carga do íon; F , a constante de Faraday (96485 Coulombs) e E , o potencial elétrico. Em uma célula eletroquímica reversível tem-se⁶⁴:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_p}{a_r} \quad (30)$$

onde a_p é a atividade dos produtos e a_r dos reagentes. Substituindo (29) em (30), se obtém:

$$-zF\Delta E = zF\Delta E^0 + RT \ln \frac{a_p}{a_r} \quad (31)$$

ou seja, a equação de Nernst (Eq. 28). Cabe aqui ressaltar, que o potencial reversível da célula é calculado usando a atividade do íon no interior da solução e não na superfície do eletrodo.

Como uma célula consiste de duas meia-células podemos usar a equação de Nernst para calcular seu potencial. Por exemplo, considere a célula galvânica simples ilustrada na figura 6.

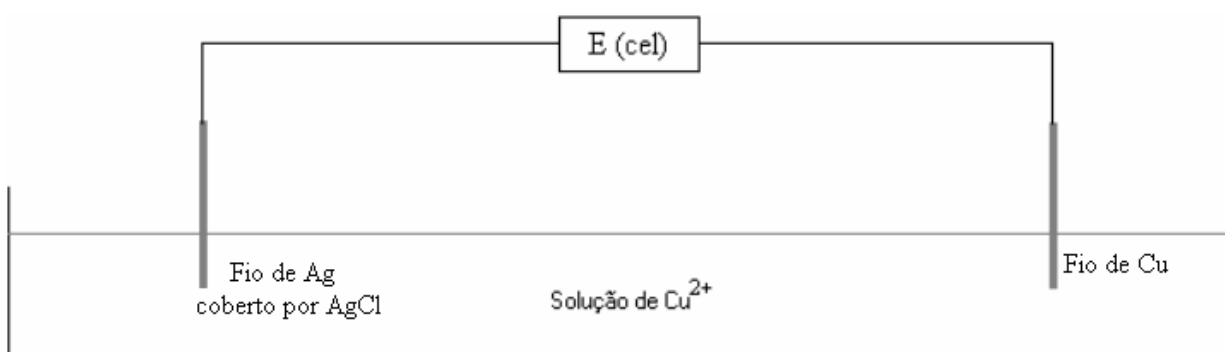
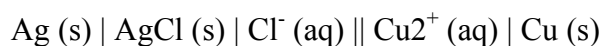


Figura 6: Célula galvânica simplificada composta das meia-células Cu^{2+}/Cu e $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$.



a equação de Nernst para calcular o potencial do lado direito desta meia-célula é:

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{reduzido})}{a(\text{oxidado})}$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+})$$

Similarmente, podemos escrever o lado esquerdo da célula como:

$$E(\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ (\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cl}^-)$$

O potencial da célula é dado então, pela expressão:

$$E(\text{cel}) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag})$$

Ou seja, o potencial da célula vai depender basicamente da atividade dos dois íons em solução. Todavia, em análises químicas geralmente deseja-se medir a atividade ou a concentração de uma substância simples, e não um valor combinado para duas ou mais substâncias. Para fazer o potencial da célula dependente apenas de uma atividade, do cobre por exemplo, devemos manter a atividade do Cl^- em um valor fixo. Deste modo o potencial da meia-célula da esquerda será constante e:

$$E(\text{cel}) = E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2nF} \ln a(\text{Cu}^{2+}) - E(\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag})$$

como $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ e $E(\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag})$ são ambos constantes, eles podem ser combinados em uma constante E' , então:

$$E(\text{cel}) = E' + RT/2F \ln a(\text{Cu}^{2+})$$

, e a medida do potencial da célula é claramente proporcional ao logaritmo natural da atividade do íon Cu^{2+} .

Isso é um artifício típico da maioria das medidas potenciométricas. O potencial de uma meia-célula é mantido constante e a esta nos referimos como eletrodo de referência. Geralmente a ponte salina que conecta as duas meia-células é incorporada no projeto dos eletrodos.

No comércio, há uma variedade de eletrodos íons-seletivos, tais como: Br^- , Cd^{2+} , Ca^{2+} , CN^- , Cl^- , Cu^{2+} , BF_4^- , F^- , I^- , NO_3^- , Pb^{2+} , K^+ , Ag^+ , S^{2-} , Na^+ , SCN^- , NH_4^+ , entre outros²³.

Os eletrodos de membrana sólida possuem as respostas mais rápidas dentre todos os outros eletrodos seletivos a íons. Em soluções homogêneas, o potencial se estabiliza em segundos e, em alguns casos, frações de segundos. Em amostras de pequenos volumes eles respondem em tempos da ordem de milissegundos, enquanto para volumes maiores respondem com tempos da ordem de segundos. A faixa de concentração sobre a qual o eletrodo responde varia em cada eletrodo, sendo o limite de detecção dependente da natureza de cada membrana sugerindo que depende intensamente de suas propriedades como, por exemplo, a rugosidade e a velocidade de oxidação.

Do mesmo modo os eletrodos de membrana sólida são os mais estáveis entre os eletrodos seletivos. Problemas de estabilidade podem ser causados pelo uso permanente do eletrodo em soluções com íons interferentes que possam depositar-se sobre a membrana, aumentando significativamente o tempo de resposta. Outro problema, é o uso contínuo de uma membrana em soluções extremamente diluídas que causam com o tempo, a dissolução desta. Como a dissolução não ocorre de forma homogênea, a superfície fica esburacada, comprometendo a reprodutibilidade dos resultados e o tempo de resposta devido a estagnação de pequenas quantidades da solução no interior dos buracos. No entanto, a maioria dos eletrodos seletivos de membrana sólida fornecem excelentes resultados quando rotineiramente usados durante períodos de até três anos²⁴.

1.4.3 SELETIVIDADE DOS ELETRODOS POTENCIOMÉTRICOS

No início do surgimento dos eletrodos potenciométricos, a comunidade científica considerou que eles eram específicos. Contudo, com o passar do tempo, os pesquisadores

começaram a descobrir que a especificidade dos sensores potenciométricos não era tão grande como se pensava e o termo seletivo foi consagrado, em substituição ao específico. Em potenciometria é bem conhecido o estudo de interferentes, através da determinação dos coeficientes de seletividade potenciométricos (K^{POT}) pelos métodos da interferência fixa ou das soluções separadas, na qual estes coeficientes são obtidos pela equação de Nicolsky-Eisenman (N-E)^{27,28}:

$$a_A = K_{A,B}^{POT} a_B^{Z_A/Z_B} \quad (40)$$

A partir desta equação, pode-se determinar o K^{POT} . Contudo, a equação de N-E apresenta uma série de limitações. A primeira delas ocorre quando a carga do íon primário (A) é diferente da do interferente (B). Se a carga de A for menor, o coeficiente de seletividade determinado é extremamente baixo, indicando pequena interferência e vice-versa. Isto se deve a relação exponencial do K^{POT} com a carga do íon, assim, o K^{POT} determinado desta maneira apresenta quase sempre valores fora da realidade com os dados experimentais, não possuindo significado prático. Outro problema da equação de N-E é a forma simétrica com que o eletrodo responde para o íon primário e o interferente, assumindo resposta nernstiana também para o íon interferente. Assim, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) recomenda como método para calcular o K^{POT} de um sensor potenciométrico, o do potencial-equivalente (*matched-potential*)⁶⁵. Este método, proposto por Gadzekpo e Christian⁶⁶ consiste em determinar a concentração para o íon interferente na qual a variação de potencial é a mesma para uma dada concentração do íon primário em uma solução de referência. As características principais do método do potencial-equivalente são: a carga do íon primário e do interferente não é levada em consideração; O método não assume resposta nernstiana para o íon primário nem para o interferente. Estas características conferem ao método do potencial-equivalente maior significado prático, que aquele em que se aplica a equação de N-E. Então, o K^{POT} pelo método do potencial-equivalente pode ser obtido pela equação:

$$K_{A,B}^{POT} = \frac{a'_A - a_A}{a_B} \quad (45)$$

onde, a_A é a atividade onde eletrodo começa a responder linearmente para o íon primário (A); a_B é a atividade do íon interferente que dá o mesmo potencial de uma determinada atividade do íon primário (a'_A), previamente estabelecida. É importante ressaltar, que o método do potencial-equivalente é do ponto de vista prático, conveniente, pois é simples de calcular e experimentalmente fácil de realizar. Contudo, os coeficientes obtidos não podem ser utilizados

para obter valores para a atividade do íon primário em soluções desconhecidas. Assim, este método serve apenas como um guia para indicar o grau de seletividade de um ISE, não podendo ser utilizado de maneira quantitativa. Além disto, não existe nenhuma associação deste método com as teorias estabelecidas sobre o mecanismo de resposta de um ISE.

1.4.4 RECENTES AVANÇOS E O FUTURO DA POTENCIOMETRIA

Após a descoberta dos ISFET parecia que a era dos eletrodos íon-seletivos chegara ao fim. Contudo, ainda hoje os ISE têm sido extensivamente estudados. Em 1990, vinte anos após o surgimento dos ISFET, mais de 7000 trabalhos foram publicados sobre aplicações de ISE²⁶, indicando que esta metodologia ainda não pode ser considerada inteiramente esgotada. As mais recentes novidades na área ocorreram com a proposta dos eletrodos de estado sólido reversíveis baseados em derivados de ftalocianina de cobalto⁶⁷⁻⁶⁹. Estes sensores foram desenvolvidos para determinação de sulfeto⁶⁷, nitrito⁶⁸, ácido ascórbico⁶⁹⁻⁷⁰, cisteína⁶⁹, dentre outras espécies redox. O princípio de funcionamento destes sensores baseia-se na mudança de densidade de carga na superfície do eletrodo devido a redução dos íons Co^{2+} para Co^+ por um agente redutor, sendo o eletrodo restaurado pelo oxigênio dissolvido na solução, que é continuamente borbulhado. Similarmente, eletrodos de membrana baseados em poli(etileno co-acetato de vinila) dopado com íons Cu^{2+} foram propostos para detecção de ácido ascórbico^{71,72} e dopamina⁷³. O problema deste tipo de sensor é o longo tempo necessário para restauração do mesmo, em geral, 10 à 15 min quando se utiliza o oxigênio. Contudo, esta limitação tem sido superada utilizando peróxido de hidrogênio na restauração da atividade do eletrodo, permitindo que estes sensores possam ser empregados associados a técnicas dinâmicas de análise, como FIA^{72,73}.

Em relação ao futuro da potenciometria, este tem como promessa o uso de ISE como ferramenta em análises clínicas *in situ*, usando microeletrodos e conjunto destes. Apesar desta idéia ser antiga ela ainda não se cumpriu, embora exista muita pesquisa ativa nesta área⁷⁵⁻⁷⁷. Vantagens como confiabilidade, robustez, seletividade e sensibilidade, faz dos ISE, uma importante metodologia que pode ser aplicada a ensaios clínicos e industriais diretamente. Embora a potenciometria tenha completado mais de cem anos, muitos aspectos sobre o mecanismo de resposta dos ISE e principalmente, sobre a sua seletividade ainda não foram inteiramente compreendidos. Isto é um incentivo para o desenvolvimento de novos modelos teóricos, provavelmente centrados, não nos aspectos termodinâmicos da equação de Nernst, mas na teoria dos capacitores. Além disto, o conceito de coeficiente de seletividade dos ISE, ainda

não foi completamente elucidado, apesar do método do potencial-equivalente ter contribuído para isto. O problema ainda ocorre devido ao valor de K^{POT} não ser constante e depender das atividades dos íons primário e interferente utilizadas na medida do mesmo. Alguns pesquisadores têm sugerido para determinação dos coeficientes de seletividade de ISE, o uso da teoria do planejamento experimental⁷⁸, calibração multivariada⁷⁹ e métodos matemáticos de ajuste de curva não-linear⁸⁰. Outras propostas para determinar o K^{POT} ⁸¹⁻⁸³ se baseiam na teoria do potencial na fase-limite⁸⁴ e consiste em obter as condições matemáticas necessárias para que o eletrodo responda nernstianamente para os íons primário e interferente. Alguns métodos mais recentes, utilizam algoritmos derivados da equação de Nickolsky-Eisenman onde a presença de vários íons interferentes e a resposta dos íons misturados ou o comportamento “real” do eletrodo são levados em consideração^{85,86}. Assim, estudos na direção das funções resposta-seletividade para os ISE, podem ser um novo caminho para a potenciometria, revitalizando esta metodologia.

1.4.5 MANUTENÇÃO DE ELETRODOS SELETIVOS A ÍONS

Antes de iniciar a utilização de eletrodos seletivos a íons é necessário que se realize o condicionamento da membrana sólida por imersão em uma solução com concentração de 10^{-1} mol L^{-1} do íon correspondente ao eletrodo durante aproximadamente 24 horas, ou até que o potencial permaneça constante durante a realização de uma análise.

Além disso, os eletrodos de membrana sólida devem ser vistoriados periodicamente quanto ao polimento evitando que sejam formados precipitados sobre a superfície ativa. Deve-se também evitar a presença de envenenadores da membrana, por exemplo, a presença de Hg^{2+} na concentração de 10^{-7} mol L^{-1} causa diminuição acentuada da resposta analítica de eletrodos com matriz de sulfeto de prata. A presença de agentes redutores fortes pode diminuir também a eficiência do eletrodo por redução da prata ao estado fundamental.

Como a maioria dos processos de envenenamento de eletrodos seletivos a íons ocorre em sua superfície, a manutenção do polimento é suficiente para garantir sua funcionalidade.

Eletrodos com matriz polimérica devem ser vistoriados com frequência para verificar possíveis fraturas na membrana, que podem ser causadas por ressecamento demasiado ou impactos. Deve-se evitar o uso em soluções com solventes orgânicos que podem solubilizar parte da membrana e destruir o eletrodo.

1.5 INTERFACIAMENTO DE SENSORES COM COMPUTADORES DO TIPO IBM/PC

1.5.1 CÓDIGOS BINÁRIOS

Geralmente números são representados usando o sistema decimal, no qual um número é a soma de potências de 10, onde são escritos apenas os coeficientes. Por exemplo, o número 4.618 é:

$$(4 \times 10^3) + (6 \times 10^2) + (1 \times 10^1) + (8 \times 10^0) = 4.618$$

Este sistema permite o uso de 10 dígitos (de 0 a 9) como coeficientes, e a base é 10.

Por outro lado, computadores usam o sistema binário para representar números. Este sistema usa apenas dois coeficientes, 0 e 1, chamados de dígito binário ou “bit”. A base do sistema é 2, e os pesos dos coeficientes dependem da potência de 2.

Neste código a contribuição de um *bit* individual depende da sua posição relativa na palavra (que é um conjunto de bits em número pré-estabelecido). Em um número binário de 4-*bits*, por exemplo 1011, o peso do *bit* mais significativo (MSB) é 2^3 e o peso do *bit* menos significativo (LSB) é 2^0 . O número decimal que este código representa é encontrado pela adição dos pesos dos *bits* diferentes de zero:

$$1101 = (1 \times 2^3) + (1 \times 2^2) + (0 \times 2^1) + (1 \times 2^0) = \text{decimal } 13$$

Em geral, para n *bits* de uma palavra o MSB tem um peso de 2^{n-1} . O número máximo representável é $(2^n - 1)$. Para codificar 2^n diferentes quantidades são requeridos um mínimo de n *bits*. Dígitos decimais precisam de um mínimo de 4 bits para sua representação em código binário. Contudo, códigos binários permitem o uso de qualquer número de *bits* para representar um decimal. Por exemplo, o número binário 00001101 também representa o decimal 13.

Em nossa discussão de conversão de sinais analógicos para digitais, estamos mais interessados em considerar uma palavra binária como uma representação fracionada de um dado número (por exemplo, uma fração de uma escala completa). Neste caso, para um número n de bits, o peso de um bit individual é um pouco diferente: O MSB tem um peso de $\frac{1}{2} (2^{-1})$ e o LSB um peso de 2^{-n} . Isso é, um ponto binário implícito a esquerda do fim do número. Um ponto

binário é o equivalente no sistema binário a um ponto decimal no sistema decimal. O exemplo mostrado, 1101, agora representa uma fração decimal, que é calculada como segue:

$$(1 \times 2^{-1}) + (1 \times 2^{-2}) + (0 \times 2^{-3}) + (1 \times 2^{-4}) = 13/16$$

Ou seja, do valor máximo da escala 1111 (equivalente a 16 em número decimal) é representado apenas 1101 (equivalente a 13 em número decimal). Ao dividirmos o valor representado pelo valor máximo da escala obtemos a fração 13/16.

O LSB merece atenção especial. É possível calcular o valor de um número fracionário quando todos os bits são 1:

Escala normalizada – 1 LSB

Para $n = 4$, isso seria $(1 - 1/16 = 15/16)$.

Assim, o peso associado ao LSB (por exemplo, $1/2^n$) é a resolução inerente em um número tendo n bits. Para um código de 4 bits ela é $1/16$ ou 6,2%.

O conceito de resolução é extremamente importante em um sistema de conversão analógico-digital e determina a mínima voltagem representável (MVR) quando se digitaliza um sinal analógico. Assim,

$$\text{MVR} = \text{escala} \times \text{resolução}$$

Por exemplo, se um sinal analógico tem uma escala total de 10 V e são usados 4 bits para codificá-la:

$$\text{MVR} = (10 \text{ V}) \times 1/16 = 625 \text{ mV}$$

Isso mostra que com 4 *bits* não é possível representar voltagens menores que 625 mV. A importância desta limitação depende de se ter ou não a necessidade de transformar sinais analógicos em digitais com nível de informação mais alto.

No caso deste estudo, deve-se considerar a escala dos eletrodos que serão empregados. Neste caso, deve-se estabelecer também qual a faixa de concentrações em que serão empregados os eletrodos.

Observa-se que o intervalo envolvido em cada faixa de d.d.p é de no máximo 0,5 V, então é possível estabelecer o número mínimo de *bits* com que o protótipo deve trabalhar com a

fórmula:

$$\log_2 n = \Delta E / MVR$$

onde n é o número de *bits* necessários, ΔE é o intervalo de d.d.p., e MVR é a voltagem mínima representável.

Computadores do tipo pessoal (IBM/PC), são comuns na maioria dos laboratórios de ensino e pesquisa, além de serem de fácil acesso para a automação de pequenas empresas pois incorrem em custos relativamente baixos, por isso foram escolhidos como sistema principal para este projeto. A interface obedece alguns padrões simples de hardware, ou seja, tem similaridade com qualquer aparelho periférico atualmente usado ⁸⁹.

1.5.2 EQUIPAMENTO PARA AQUISIÇÃO DE DADOS

Um dos desafios para a automação das indústrias brasileiras tem sido a alta dependência de equipamentos importados, com valores acima dos aceitáveis para as pequenas e médias empresas brasileiras. No entanto verifica-se que ao valor destes equipamentos é agregada uma margem de lucro exagerada em nome do conhecimento relacionado (*know how*). É fácil a verificação que o custo real de um equipamento de automação, incluindo desde os circuitos digitais envolvidos até a montagem da placa de automação é insignificante se comparados com o valor de mercado praticado atualmente. Para a confecção do protótipo abaixo detalhado foram gastos, além de várias horas de dor-de-cabeça, apenas um centésimo do valor de um equipamento comercial para executar funções semelhantes em uma fábrica de papel e celulose durante a degradação da madeira por solução fortemente alcalina no ciclo Kraft, ou seja monitorar o pH da solução e regulá-lo automaticamente (Consulta telefônica ao vendedor da empresa americana BRIGHT – *Instrument Company Limited*). Com intuito de mostrar a viabilidade da produção deste tipo de equipamento em nosso país resolvemos desenvolver não só os sensores, mas também o equipamento e o programa. Como os circuitos abaixo descritos, têm aplicação em diversas áreas, não nos preocupamos com o desenvolvimento de um *software* muito sofisticado, e sim em montar um corpo que possa ser alterado por programadores avançados para a aplicação em funções diversas.

1.5.2.1 ERRO DE CARGA EM MEDIDAS DE POTENCIAL

Quando um medidor é usado para uma medição de potencial, a sua presença tende a perturbar o circuito de tal forma que é introduzido um erro de carga. Esta situação não é privilégio de medições de potencial. De fato, é um exemplo de uma limitação fundamental de qualquer medida física. Isto é, o processo de medição inevitavelmente perturba o sistema de interesse de forma que a quantidade realmente medida difere de seu valor antes da medição. Este tipo de erro nunca pode ser completamente eliminado; freqüentemente, entretanto, pode ser reduzido a proporções insignificantes.

A magnitude do erro de carga em medidas de potencial depende da razão entre a resistência interna do medidor e a resistência do circuito em consideração. O erro de carga porcentual relativo E_r associado com o potencial medido V_M é dado por:

$$E_r = \frac{V_M - V_X}{V_X} \times 100\%$$

onde V_x é a voltagem verdadeira da fonte. Aplicando-se a equação que descreve um divisor de tensão:

$$V_{AC} = V_{AB} \frac{R_{AC}}{R_{AB}} = V_{AB} \frac{AC}{AB}$$

, podemos escrever:

$$E_r = -\frac{R_s}{R_M + R_s} \times 100\%$$

Esta equação mostra que o erro de carga relativo se torna menor à medida que a resistência do medidor R_M se torna maior em relação a resistência da fonte R_s . A tabela 5 mostra este efeito.

Tabela 5: Efeito da resistência do resistor sobre o erro (E_r).

Resistência do medidor R_M , ohm	Resistência da fonte R_s , ohm	R_M/R_s	E_r , %
10	20	0,50	-67
50	20	2,5	-29
500	20	25	-3,8
$1,0 \times 10^3$	20	50	-2,0
$1,0 \times 10^4$	20	500	-0,20

Os voltímetros digitais oferecem a grande vantagem de terem enormes resistências internas, de 10^{11} a 10^{12} ohm. Assim, os erros de carga são evitados exceto nos circuitos que têm resistências maiores que 10^9 ohm. Infelizmente, para os eletroquímicos que utilizam a potenciometria, os eletrodos seletivos têm resistências características muito próximas a este valor, e muitas vezes até maiores. Devido a este problema, deve-se incluir no projeto de todo potenciômetro um circuito que aumente as resistências de entrada para evitar erros de carga desse tipo. A alternativa mais adequada é o circuito seguidor de voltagem.

1.5.2.2 CIRCUITO SEGUIDOR DE VOLTAGEM

A figura 7 representa um amplificador operacional seguidor de voltagem, um circuito em que o sinal de entrada é apresentado a uma entrada não-inversora e um circuito de realimentação da saída para a entrada inversora é utilizado. Se invocamos a condição de que o amplificador operacional faz o que for necessário para que v_- seja igual a v_+ e observarmos que v_- e a voltagem de saída (V_o) estão conectados, podemos escrever o seguinte conjunto de igualdades:

$$V_i = v_+ \approx v_- = V_o$$

Então, embora este circuito tenha um ganho de voltagem unitário ($V_o/V_i = -1$, onde V_i é a voltagem de entrada), ele pode ter um ganho muito grande em potência porque os amplificadores operacionais têm impedâncias muito altas de entrada, mas impedâncias baixas de saída. Para mostrar o efeito desta diferença de impedância vamos definir o ganho como P_o/P_i , onde P_o é a potência de saída do amplificador operacional e P_i é a potência de entrada. Se substituirmos a lei de potência ($P = iv = v^2/R$) e a lei de Ohm nessa definição e lembrarmos que V_o e V_i são aproximadamente iguais em um amplificador operacional, obtemos a expressão:

$$\text{Ganho de potência} = \frac{P_o}{P_i} = \frac{i_o V_o}{i_i v_i} = \frac{v_o^2/Z_o}{v_i^2/Z_i} = \frac{Z_i}{Z_o}$$

Onde Z_i e Z_o são as impedâncias de entrada e saída do amplificador operacional. Este resultado é importante, pois significa que o seguidor de voltagem quase não exigirá corrente no sinal de entrada; o circuito interno de um amplificador operacional é a fonte de alimentação, entretanto, pode fornecer correntes altas na saída do amplificador operacional. Esta propriedade

é o que permite medir fontes de alta impedância empregando-se dispositivos de baixa impedância como os eletrodos seletivos a íons.

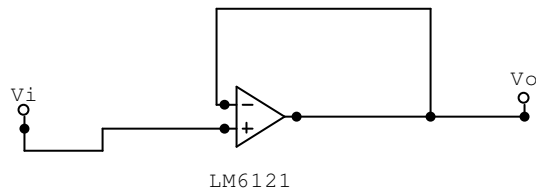


Figura 7: Amplificador operacional seguidor de voltagem.

1.5.2.3 MEDIÇÃO DE POTENCIAL

É conhecido que sensores potencimétricos produzem uma voltagem contínua relacionada a concentração da solução, e que o potenciômetro é essencialmente um amplificador de voltagem contínua com alta impedância de entrada com um ajuste de ganho para linearização, como ilustrado na figura 8.

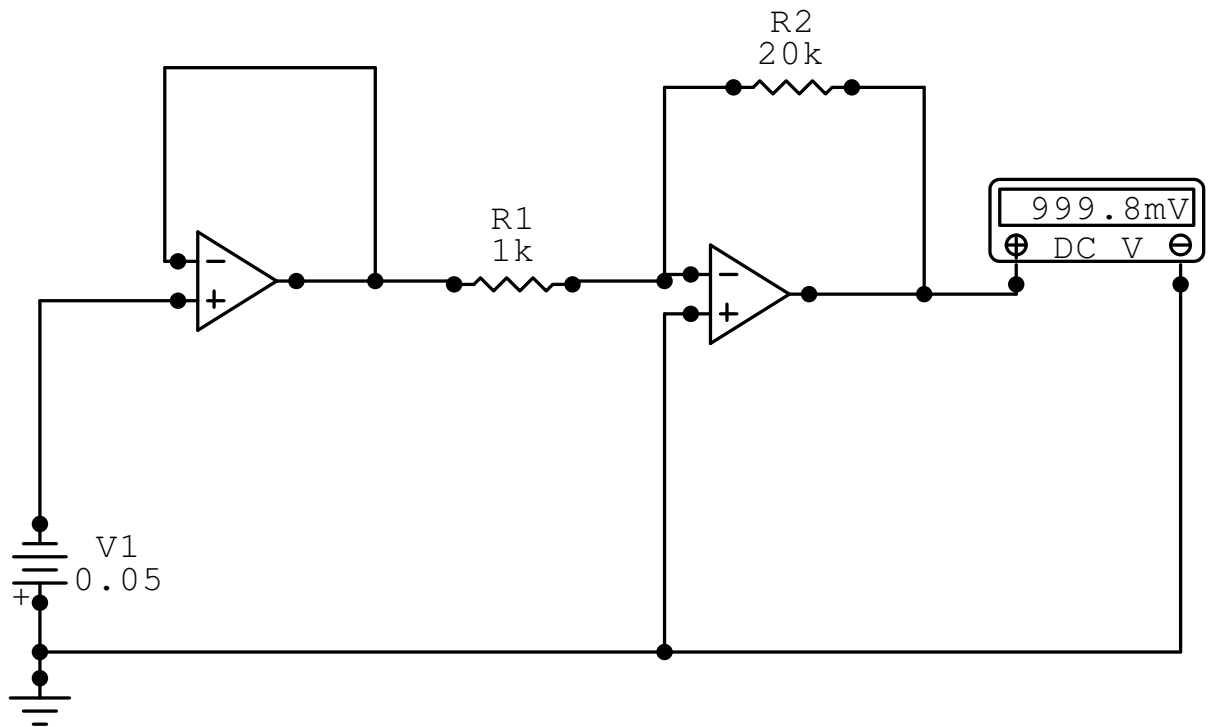


Figura 8: Circuito básico de um potenciômetro. A fonte V1 representa uma célula galvânica com potencial de 0,05V, observe que o voltímetro retorna o valor 999,8 mV, ou seja 0,999 V, mostrando que o sinal é amplificado 20 vezes por este circuito. O pequeno erro observado é decorrente da imprecisão dos componentes.

Observa-se que o primeiro amplificador constitui um seguidor de voltagem, que tipicamente apresenta uma impedância de entrada de mais de $10^{12} \Omega$. A seguir, um circuito amplificador inversor amplifica a entrada por um fator R_2/R_1 ou 20 vezes neste caso. O erro mostrado no voltímetro decorre das imprecisões encontradas nos circuitos eletrônicos reais, sendo que um aumento pequeno na exatidão da medida leva a um aumento exponencial do valor dos circuitos integrados envolvidos.

Pode-se descrever o plômetro pelo digrama de bloco da figura 9.

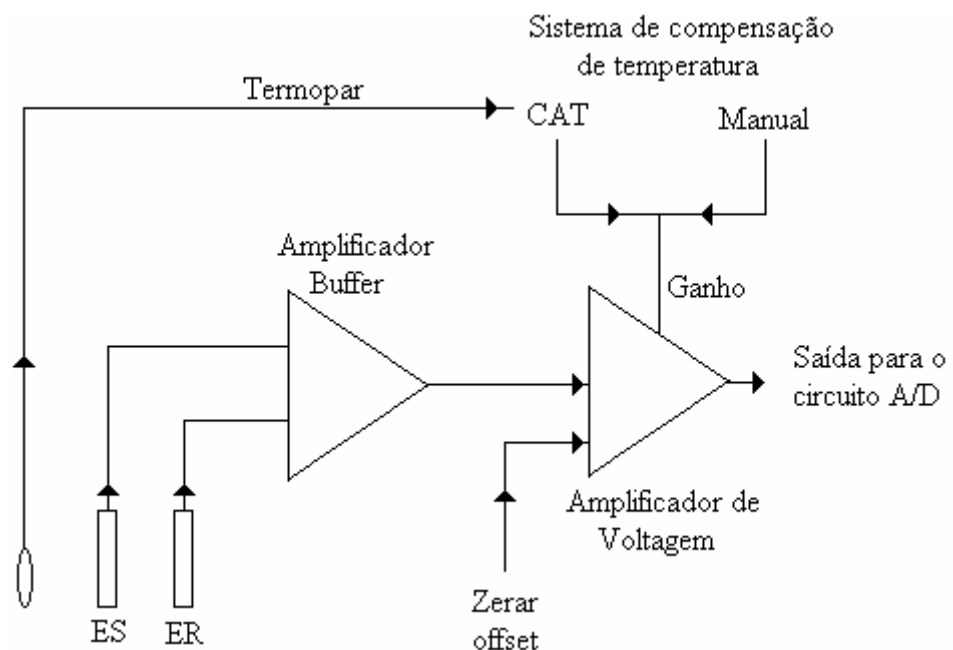


Figura 9: Diagrama de bloco simplificado de um circuito para medições potenciométricas.

O amplificador de voltagem amplia o sinal em milivolts para o nível de voltagem requerido pelo conversor analógico/digital (A/D). Um controle de ajuste de escala (*offset*) no amplificador (voltagem aplicada ao pólo positivo do amplificador de voltagem) permite-nos calibrar o medidor, assegurando que ele lerá valores mais próximos dos corretos quando o sensor é colocado em uma solução padrão. Deve-se lembrar que o mesmo efeito de calibração pode ser obtido através do programa de aquisição (*software*), o que geralmente fornece resultados mais adequados⁹⁰.

1.5.2.4 ASPECTOS ESSENCIAIS EM CONVERSORES ANALÓGICO-DIGITAL (A/D)

O conversor analógico digital é o circuito integrado mais importante em qualquer circuito de aquisição de dados. Neste tópico vamos introduzir alguns conceitos básicos, definir alguns termos comumente usados e descrever entradas e saídas de um A/D típico.

A conversão analógico/digital é essencialmente uma operação de racionalização. O sinal analógico de entrada v_i , é convertido em uma fração x de comparação contra um sinal de referência V_r . A saída digital do conversor é a representação codificada desta fração. A figura 10(a) ilustra esta relação fundamental. Se a saída codificada consiste em n -bits, o número de níveis discretos da saída é fixado em 2^n . Para uma correspondência do tipo um para um, ou seja, uma relação linear, a escala de entrada deve estar quantizada neste mesmo número de níveis. Cada um destes níveis (quantum) é o valor analógico com dois códigos adjacentes diferentes. É o que já denominamos como LSB. Então,

$$Q = \text{LSB} = \text{FS}/2^n$$

onde Q é um quantum, LSB refere-se a um valor analógico de um LSB e FS é a escala completa de uma entrada analógica.

Todos os valores analógicos de um certo quantum são representados pelo mesmo código digital, que geralmente corresponde a um valor de meia escala chamado de ponto-base. Desde que o sinal de entrada possa diferenciar-se do ponto-base por um nível tal qual $\pm 1/2$ de LSB ele continuará sendo representado pelo mesmo código de saída; existe esta incerteza inerente de quantização de $\pm 1/2$ LSB para qualquer conversor A/D. Este efeito pode ser minimizado pelo aumento do número de bits no código de saída do conversor. A figura 10(b) mostra esta relação de conversão para um circuito A/D de 3-bits. O tamanho de LSB é $1/8$ FS e a escala de entrada é quantizada em oito níveis distintos de 0 a $7/8$ FS. Note, que a saída máxima do número binário 111 não corresponde a escala completa, mas a $7/8$ FS. Com um dos códigos correspondendo ao nível zero, a saída máxima de um circuito A/D sempre corresponderá a um valor analógico da escala completa menos 1 LSB.

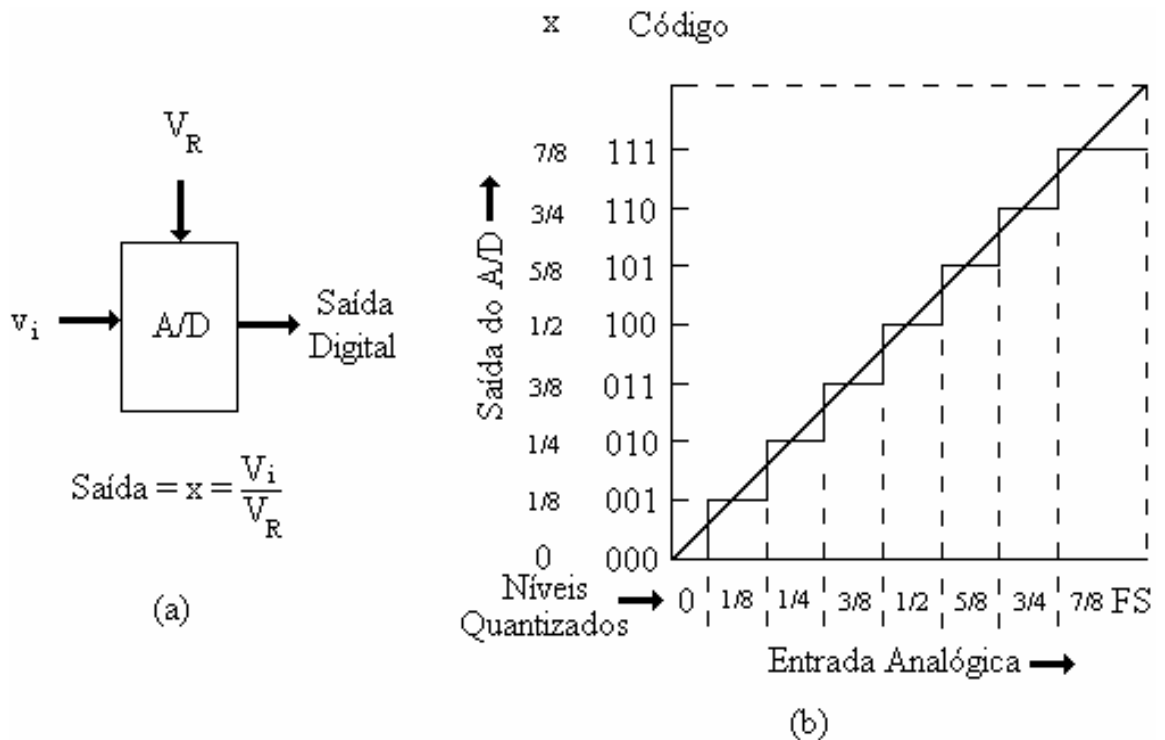


Figura 10: Conversor A/D. (a) Relação básica entre entrada e saída. (b) Características ideais de um circuito A/D de 3-bits.

1.5.2.5 INTERFACE COM COMPUTADORES COM ARQUITETURA IBM

O barramento com sistema IBM PC é uma extensão da arquitetura do processador Intel 8088. Isto é, um demultiplexador auxiliado por sinais adicionais para dar acesso direto a memória (DMA – *direct memory access*), interrupções e outros artifícios lógicos. Todos os sinais do sistema possuem lógica TTL (*transistor-transistor logic*), e existem no barramento pinos de força e de terra. A figura 11 mostra os 62 pinos do sistema IBM, e as descrições detalhadas seguem abaixo. Deve-se lembrar que todos os pinos permanecem em estado alto (+5V), até que seja solicitada alteração.

Pinos

A0 até A19 (Endereços de entrada e saída)

Estes vinte pinos provêm os endereços de memória e de entrada e saída (I/O). A0 é o *bit* menos significante (LSB) e A19 é o mais significante (MSB). Levam dados tanto para o processador como ao controlador DMA.

D0 até D7 (Endereços bidirecionais)

Estes oito pinos são endereços de dados bidirecionais. Permitem controlar equipamentos externos pela interação com o software e o processador.

MEMR (Leitura da memória), MEMW (Escrita na memória), IOR (Ler o dispositivo de entrada e saída), IOW (Escrever no dispositivo de entrada e saída)

Ativam os sinais de controle para as operações de ler (R) ou escrever (W) na memória (MEM) ou nas saídas/entradas de D0 a D7 (IO). São controlados pelo processador ou pelo controlador DMA.

ALE (Confirmação da ativação do canal)

Indica o começo do ciclo do processador

AEN (Canal Ligado)

Indica que o ciclo DMA está em progresso.

OSC (Oscilador), CLOCK (Contador)

OSC é um sistema oscilador de alta velocidade com períodos variáveis para cada computador, dependendo da sua velocidade. O CLOCK tem sempre um terço da frequência do oscilador e é a frequência de operação dos processadores com arquitetura Intel. É o sistema que regula o tempo de todas as operações de um computador.

IRQ2 até IRQ7 (Canais de pedido de interrupção de processos)

Interfaces I/O usam estes sete canais para gerar pedidos de interrupção nos processadores Intel. Elas são prioritárias em IRQ2 e com prioridades decrescentes até IRQ7. Uma interrupção é gerada pela diminuição da voltagem do canal para 0 e pela espera de um sinal do processador de

5V que é enviado para o mesmo canal.

I/O CH RDY (Canal de leitura do dispositivo de entrada e saída)

É um sinal de entrada usado para gerar um estado de espera para o processador quando a interface é lenta.

I/O CH CK (Canal de checagem do dispositivo de entrada e saída)

É um sinal utilizado para informar erros ao processador.

RESET DRV (Canal de religamento)

É um sinal utilizado para reiniciar o sistema lógico do computador caso a voltagem do sistema tenha caído desde que o computador foi ligado.

DRQ1 até DRQ3 (Requisições de acesso a memória dinâmica)

Estas linhas de entrada são utilizadas por periféricos para pedir o uso da memória (DMA). A linha DRQ deve ser mantida alta até que a correspondente linha DACK esteja em nível baixo. A DACK0 é utilizada como memória dinâmica por isso não existe a DRQ0.

DACK0 até DACK3 (Respostas as requisições de acesso a memória dinâmica)

Estas linhas são utilizadas para responder as requisições a DMA e descarregar a memória dinâmica (DACK0).

T/C (Terminal de confirmação de resposta)

Esta saída provê um pulso a placa quando a resposta DMA é alcançada.

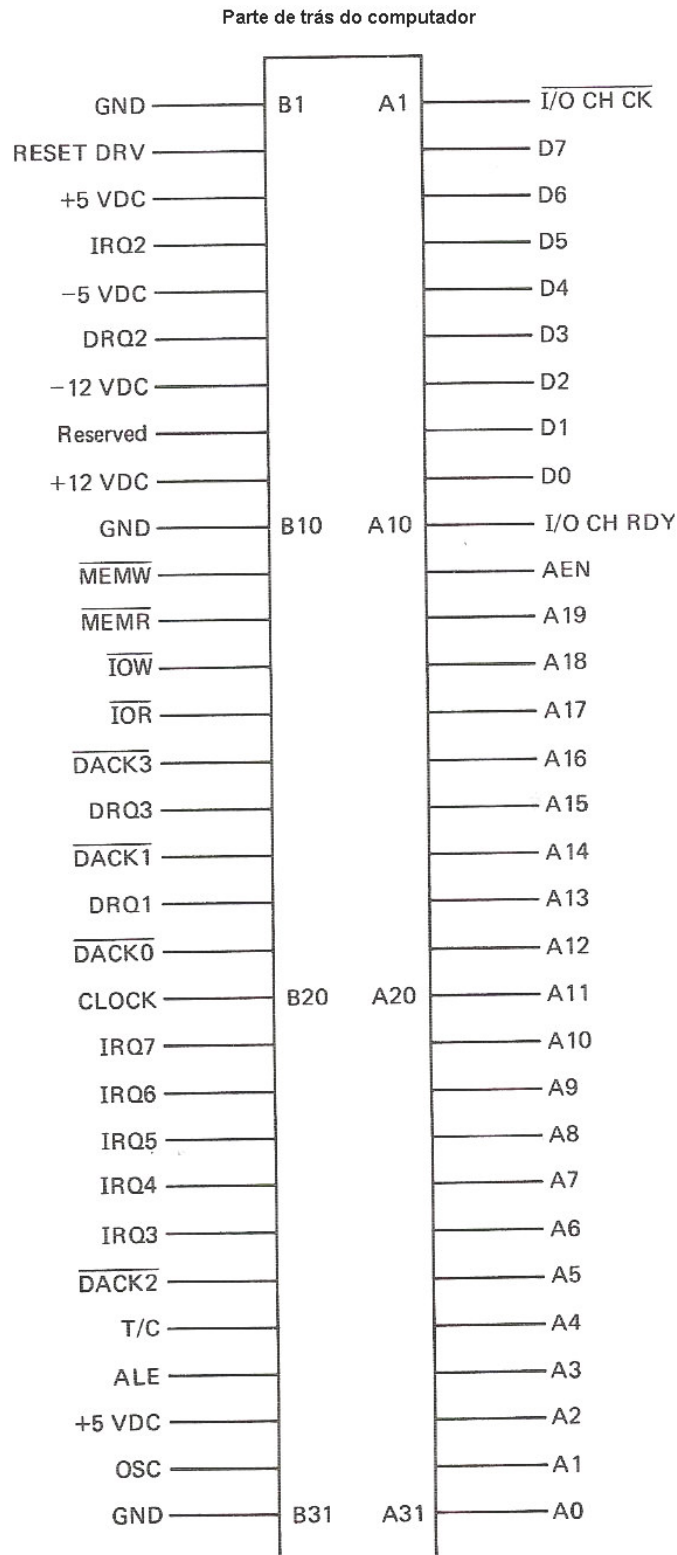


Figura 11: Mapa de contato do barramento ISA em placas mãe com arquitetura IBM.

Todo computador, por mais poderoso que seja, necessita de meios para se comunicar com o meio externo. O *hardware* de entrada e saída (I/O) e o *software* que o controla, fazem esta ponte entre o mundo lógico e digital com o mundo analógico em que vivemos ⁹¹.

1.5.2.6 *HARDWARE* PARA COMANDO DE EQUIPAMENTOS DE POTÊNCIA

O sistema de acionamento de equipamentos de potência escolhido foi o paralelo, pois apresenta maior velocidade de comunicação de dados. Portas paralelas são conexões bem definidas, convenientes e rápidas. Outrora, pertencentes exclusivamente ao reino das impressoras, cada vez mais periféricos tiram proveito dessa conexão paralela rápida e segura. Paralela refere-se ao fato de que conduz os sinais por meio de oito fios separados, um para cada *bit* de um *byte* de dados, e dentro de um único cabo. Os fios de sinal seguem em paralelo do PC ao seu destino. A IBM fez da porta paralela a principal conexão para a ligação de impressoras ao PC.

Teoricamente, oito fios significam que é possível transferir dados oito vezes mais rápido por meio de uma conexão paralela do que por meio de um único fio, ou seja, comunicação serial. As portas paralelas são intrinsecamente simples, pois lidam com os dados da forma como o PC faz – em *bytes* no lugar de *bits*. A porta paralela continua sendo a forma mais fácil e mais confiável de ligar um periférico a um PC.

1.5.2.7 TRANSFERÊNCIA DE INFORMAÇÕES EM PARALELO

A porta paralela reflete o conceito de um desenvolvedor de *hardware* de como deve ser feita a comunicação. Um sinal presente em um local é conectado ao local distante onde é solicitado, correndo-se um fio de um ponto ao outro. Toda a sinalização que vai e volta – por exemplo, indicações de que o dispositivo distante está pronto para aceitar dados – precisa de fios próprios separados.

Esse projeto evita o complexo circuito necessário para reunir sinais de modo que trafeguem por um ou dois condutores. Na verdade, a conexão inteira funciona como um marionete – o PC opera dispositivos remotos puxando eletricamente as cordas apropriadas. É muito difícil imaginar um sistema mais simples e direto.

Nenhum circuito de conversão atrapalha o fluxo de informações. Além do mais, oito condutores servem como via expressa para informações, podendo ser utilizados como oito sinais elétricos de 5V para acionamento direto de até oito equipamentos, ou pelo uso de circuitos multiplexadores, podendo acionar até sessenta e quatro equipamentos.

1.5.2.8 PORTAS PARALELAS UNIDIRECIONAIS E BIDIRECIONAIS

Cada porta paralela de um PC conecta-se logicamente ao restante do sistema por meio de três portas de entrada/saída. Uma delas é usada na transferência de dados para a conexão paralela. Em geral, o microprocessador do PC retira a informação a ser impressa da memória e a transfere para a porta de entrada e saída (I/O) usada pelo adaptador paralelo. Esses dados são simplesmente guardados em uma memória volátil (*buffer*) que indica quando os oito *bits* foram armazenados e só após os e envia ao conector paralelo. As outras duas portas de I/O são usadas para manipular sinais de controle e monitorar os sinais recebidos da impressora, indicando seu status operacional. O projeto básico do PC permite que sejam instaladas até três portas paralelas, cada uma com seu próprio trio de portas de entrada/saída. Três faixas de três endereços de porta de I/O são reservadas para as portas paralelas. Em cada sistema, qualquer um desses três endereços pode ser atribuído univocamente a uma porta paralela. Duas portas paralelas não podem compartilhar o mesmo endereço básico.

Dos 25 contatos de um conector de porta paralela, 19 são usados para a função aparentemente trivial de transferir dados. A tabela 6 mostra onde cada conexão recebe o conector de porta paralela no padrão IBM. Os sinais têm a voltagem TTL comum, ou seja, cinco volts indicam o dígito um e zero volt indica o zero lógico.

Tabela 6: Correspondência entre os pinos do conector DB-25 e suas funções, em uma impressora comum e no protótipo.

Pino do Conector DB-25	Função	
	Em impressoras	No protótipo
1	Estrobo	Desativado
2	Bit de dados 0	Acionamento de equipamentos 1
3	Bit de dados 1	Acionamento de equipamentos 2
4	Bit de dados 2	Acionamento de equipamentos 3
5	Bit de dados 3	Acionamento de equipamentos 4
6	Bit de dados 4	Acionamento de equipamentos 5
7	Bit de dados 5	Acionamento de equipamentos 6
8	Bit de dados 6	Acionamento de equipamentos 7
9	Bit de dados 7	Acionamento de equipamentos 8
10	Confirmação	Desativado
11	Ocupada	Desativado
12	Fim de papel	Desativado
13	Seleção	Desativado
14	Avanço automático	Desativado
15	Erro	Desativado
16	Inicialização da imp.	Desativado
17	Seleção de entrada	Desativado

18	Terra	Terra 1
19	Terra	Terra 2
20	Terra	Terra 3
21	Terra	Terra 4
22	Terra	Terra 5
23	Terra	Terra 6
24	Terra	Terra 7
25	Terra	Terra 8

1.6 Objetivos do Trabalho

Foram objetivos do presente trabalho a melhoria de qualidade da madeira tratada com CCA, a diminuição dos custos de tratamento de madeira, o desenvolvimento de um sistema com baixo custo para automação de indústrias químicas, e o desenvolvimento de eletrodos seletivos a metais para aplicação em automação de diversos ramos da indústria química, bem como a eliminação de resíduos industriais desta atividade.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS SELETIVOS A ÍONS

Os eletrodos seletivos aos metais presentes na solução de tratamento foram desenvolvidos a partir de pesquisas realizadas para determinar diferentes composições de membrana sólidas, melhor pressão para prensagem das pastilhas, e resposta eletroquímica adequada aos objetivos deste trabalho. Dos três eletrodos seletivos necessários para por em prática o sistema de automação sugerido, apenas o eletrodo de cobre é disponibilizado comercialmente por companhias como a Cole Parmer, os outros dois eletrodos são inéditos mesmo no meio acadêmico, a apresentação e discussão dos dados destes estudos detalhados sobre os eletrodos foge ao objetivo original deste texto e por isso não serão apresentados. Descrevemos abaixo o procedimento de preparação das três membranas sólidas.

2.1.1 ELETRODO DE ARSÊNIO

Foi preparado um precipitado de sulfeto de prata, pela adição de sulfeto de sódio 0,10 mol L⁻¹ em excesso (Merck) a uma solução 0,10 mol L⁻¹ de nitrato de prata (Nuclear). O precipitado obtido foi lavado com água destilada, seco em estufa por aproximadamente 12 horas a temperatura de 60°C e macerado em almofariz de ágata. Misturou-se na proporção de 1 parte de óxido de arsênio (Merck) para 2 partes de sulfeto de prata (m/m) e macerou-se novamente. Quantidades de 0,15 g foram prensadas à 1,5 MPa (14,80 atm) obtendo-se pastilhas com diâmetro de 9,0 mm que foram coladas em bastão de grafite espectroscópico com uma mistura de Araldite® e grafite.

2.1.2 ELETRODO DE COBRE

Adicionou-se soluções equimolares de sulfeto de sódio (Merck) e nitrato de cobre (II) pentahidratado (Vetec) a uma solução 0,10 mol L⁻¹ de nitrato de prata (Nuclear), o precipitado obtido foi filtrado e lavado com água destilada, e depois seco em estufa por aproximadamente

12 horas a temperatura de 60°C. Depois de macerado em um almofariz de ágata, quantidades de 0,15 g foram prensadas à 1,5 MPa (14,80 atm) no diâmetro de 9,0 mm formando pastilhas que foram coladas em bastão de grafite espectroscópico.

2.1.3 ELETRODO DE CROMO

Inicialmente preparou-se o par iônico $[\text{Cr}(\text{oxalato})_3][\text{Aliquat 336S}]_3$, através da mistura de 50 mL de solução 0,05 molar de nitrato de cromo(III) nonahidratado e 50 mL de solução 0,3 molar de oxalato de sódio e 0,1 molar de cloreto de tricaprilmetilamônio (aliquat-Cl) dissolvido em clorofórmio, após dissolução, extraiu-se 3x com clorofórmio e evaporou-se o solvente em rota- evaporador, e o par iônico foi seco em estufa. Para o preparo da resina polimérica, dissolveu-se 1% do par iônico, 69% do plastificante dibutilftalato de potássio (DBP) e 30% de PVC em THF, mergulhou-se um bastão de grafite espectroscópico na resina 3x seguidas, deixou-se evaporar o solvente, isolando-se o corpo do grafite e a parte ativa foi condicionada em solução 10^{-4} molar de nitrato de cromo(III).

2.2 AVALIAÇÃO DOS ELETRODOS SELETIVOS

Utilizou-se um potenciômetro da marca Orion modelo 720A, para a avaliação dos eletrodos seletivos preparados através de curvas de calibração.

As variáveis de processo apresentadas pelos eletrodos foram avaliadas com o sistema de aquisição de dados. Estas variáveis são importantes para a correta operação do sistema de automação já que determinam por exemplo a necessidade de polimento dos eletrodos, o tempo e a faixa de resposta *nernstiana* e o tempo de vida de cada eletrodo.

O tempo de resposta, definido como o tempo necessário para a estabilização do potencial, foi medido através da cronometragem do tempo para a resposta do eletrodo quando mergulhado na solução de seu metal correspondente na concentração de 10^{-4} mol L⁻¹ (como o tempo de resposta depende também da concentração, estabeleceu-se arbitrariamente esta concentração). A faixa de resposta *nernstiana* foi definida através da curva de calibração para cada eletrodo. A estabilidade foi avaliada pela verificação da variação da resposta de potencial apresentada pelo eletrodo em 30 ciclos de determinação numa solução de tratamento de madeira com a mesma composição do CCA tipo C. Conforme as necessidades de cada eletrodo entre

cada ciclo a membrana sólida foi polida com alumina (eletrodo seletivo a arsênio) ou lavada com água destilada. O tempo de vida foi avaliado pela realização de 100 ciclos de determinação, com intervalos de 30 minutos entre cada determinação para uma solução com a composição do CCA tipo C, através do uso do sistema de aquisição de dados desenvolvido.

A interferência dos metais em solução sobre os eletrodos seletivos foi avaliada pela utilização do sistema de aquisição de dados, fazendo-se passar pela célula uma solução analítica com diferentes concentrações de um dos metais, repetindo o mesmo procedimento após para os dois metais restantes. Assim foi possível conhecer a resposta do eletrodo seletivo ao cobre para os metais cromo e arsênio; do eletrodo seletivo ao arsênio para os metais cobre e cromo; e do eletrodo seletivo de cromo para os metais cobre e arsênio. Assim é possível compensar o resultado desta interferência de uma forma simples e rápida, porém, não apresenta a mesma eficiência da calibração por adição de padrão, que pode ser adotada conforme a necessidade do usuário do sistema de automação.

2.3 PREPARAÇÃO DA CÉLULA DE LEITURA

Foi feita uma célula de leitura com quatro entradas para eletrodos e um canal para o fluxo de líquido de tratamento proveniente da autoclave. Como a solução de tratamento não apresenta precipitados optou-se pela não utilização de um filtro para o líquido antes da entrada da célula. Utilizou-se uma placa acrílica como material de construção. A figura 12 mostra uma vista lateral da célula empregada. O canal central, onde corre o líquido de tratamento possui diâmetro de 2,0 cm e comprimento de 4,0 cm, enquanto as quatro entradas para eletrodos possuem diâmetro de 0,45 cm e comprimento de 2,5 cm. A fixação dos eletrodos nas suas posições foi feita com Araldite.

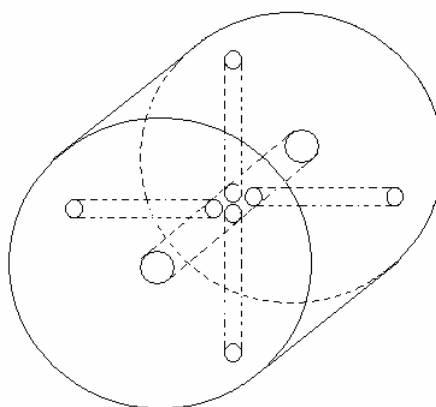


Figura 12: Vista lateral da célula de leitura.

Para impulsionar a solução de tratamento até a célula de fluxo foi utilizada uma bomba peristáltica de seis vias, das quais apenas duas foram utilizadas, uma para a solução de tratamento e a outra para a lavagem da célula de fluxo com água destilada.

2.4 MONTAGEM DA PLACA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

A aquisição de dados é feita através de uma série de operações realizadas por circuitos digitais. O primeiro processo é o aumento da impedância do ES através de um circuito seguidor de tensão que como visto anteriormente, após o sinal, é amplificado em 20 vezes pelo circuito formado pelos resistores 1 e 2 e de um amplificador operacional, como pode ser visto na figura 13.

Após a amplificação do sinal ocorre a transformação de sinal analógico em sinal digital por um circuito integrado ADC0804. Neste circuito, é definida nos terminais V_{ref+} (Tensão de referência positiva) e V_{ref-} (Tensão de referência negativa) a faixa de trabalho, por exemplo, ligando-se V_{ref-} a terra e V_{ref+} a um potencial de 0,50V. Obtém-se uma faixa de trabalho de 0,50V e, conseqüentemente, uma VMR (Mínima tensão representável) de 1,95 mV, já que o circuito fornece resolução de 8-bits.

A partir deste circuito integrado, que mostraremos em maiores detalhes a seguir, o sinal, agora digital de 8-bits, segue para o processamento através da placa-mãe do computador e então é adquirido pelo software. O circuito que cumpre as rotinas citadas acima é mostrado na figura 13.

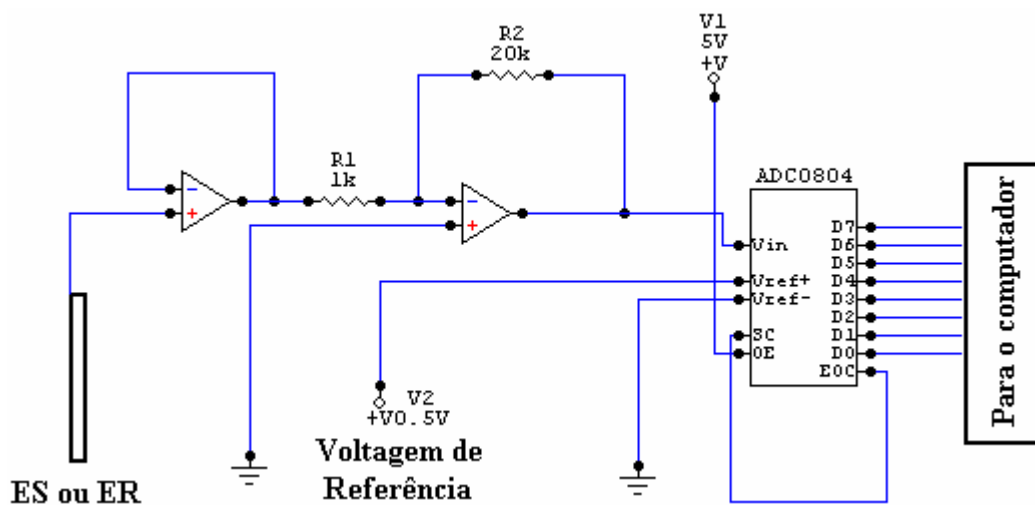


Figura 13: Circuito eletrônico da placa de aquisição de dados.

O circuito ADC0804 é a parte mais importante do sistema de aquisição de dados, e por isso mostraremos alguns detalhes de sua operação.

A família de componentes ADC080X funciona como conversores A/D que opera no sistema de aproximações sucessivas CMOS de 8-bits, que usa um potenciômetro e é desenhado para operar, controlado por três entradas de nível lógico. Estas três entradas podem ser usadas por um processador como locações de memória ou como portas I/O. Adicionalmente, a voltagem de referência pode ser ajustada facilmente para permitir a escolha de qualquer faixa de voltagem analógica que cubra completamente a escala de 8-bits disponibilizada pelo conversor (256 intervalos). Veja a figura 14.

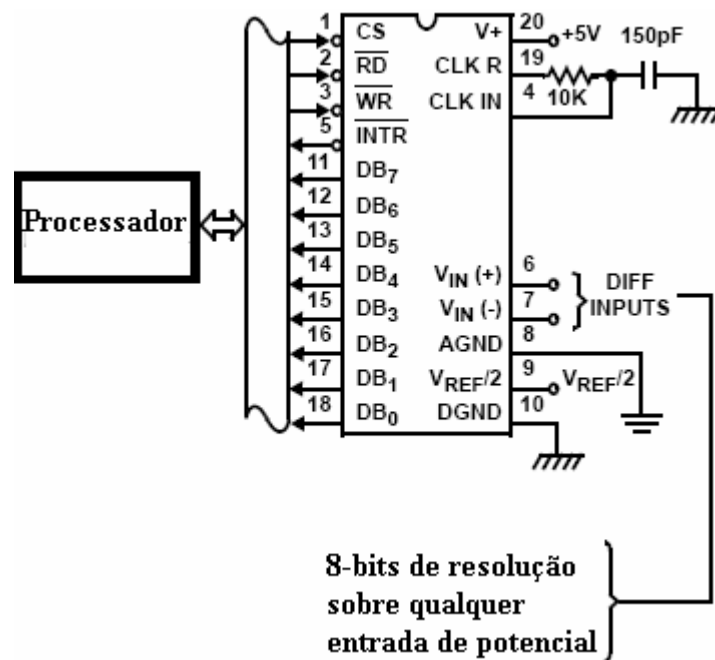


Figura 14: Circuito A/D com 8-bits de resolução.

Na figura 14, as entradas 1, 2, 3 e 5 servem para operar o circuito A/D. Ligando-se RD (Canal de comando para início de ciclos de leitura) e INTR (Canal de referência interna) e mantendo CS (Canal de comando para conversão) em nível baixo, podemos iniciar ciclos de conversão em qualquer situação, enviando apenas um sinal de controle a partir do computador. Para iniciar o ciclo envia-se um sinal TTL em nível alto para WR (escrevendo/lendo), após o início do ciclo WR voltará para nível baixo automaticamente, após o término da conversão.

Pode-se interromper a conversão pelo envio de outro sinal em nível alto para WR, no entanto este artifício não é necessário para nossos propósitos.

O sistema de conversão por aproximações sucessivas envolve chaves analógicas que são fechadas seqüencialmente pela lógica de aproximação sucessiva até que a diferença de potencial entre os pinos de referência seja igual ao potencial em que se encontra uma seqüência de resistores formada pelas chaves. O bit mais significativo é obtido primeiro e, após oito comparações (64 ciclos), uma palavra de 8 bits é formada de acordo com as chaves que foram utilizadas para obter o potencial correto. Esta palavra é enviada para os terminais de dados do circuito sendo que para o nível lógico alto identifica as chaves que foram utilizadas.

Os pinos CLK in e CLK R juntamente com uma resistência de 10 K e um capacitor de 150 pF (ligado a terra), formam o sistema de regulação da freqüência do comparador, neste caso a freqüência foi mantida constante em aproximadamente 600 kHz. Quanto maior a freqüência maior a velocidade de transformação de dados analógicos em digitais, porém menor será a vida útil do circuito. Para nossas necessidades a freqüência de 600 kHz fornece uma boa relação entre a produção dos digitais e o risco de queima do componente. Esta freqüência pode ser alterada pela utilização da fórmula:

$$f_{clk} = \frac{1}{1.1CR}$$

onde C é a capacitância e R e a resistividade dos componentes utilizados. Não é aconselhável mudar a freqüência para equipamentos cuja finalidade seja medidas potenciométricas, só se deve alterá-la para aquisição de dados com velocidades superiores a 9.375 conversões por segundo (ou seja, apenas em aplicações muito especiais).

O pino Vin(+) (voltagem de entrada positiva) é utilizado para entrada do sinal analógico amplificado pelo amplificador operacional e Vin(-) (Voltagem de entrada negativa) é ligado a terra. A diferença entre os dois sinais é o sinal analítico, enquanto, Vref/2 (Voltagem de referência) é usado como potencial de referência pelo comparador lógico do circuito.

Deve-se notar que para a leitura de quatro eletrodos, ou seja, três ES e um ER, precisamos de quatro circuitos idênticos ao mostrado na figura 13. Como os quatro circuitos têm os mesmos pontos de conexão com o computador (ou seja os contatos D0 a D7 do barramento ISA em placas-mãe com arquitetura IBM, como explicado anteriormente), necessitamos controlar qual dos quatro circuitos estará enviando dados para ele. Para isso, utilizamos as saídas

de dados de 1 a 4 da porta paralela, para alimentar cada um dos circuitos ADC0804. Assim quando o pino 1 da porta paralela está em nível alto e os outros três estão em nível baixo apenas um dos circuitos de aquisição estará enviando dados através do barramento ISA (um efeito igual pode ser obtido pela aplicação de um multiplexador, no entanto o custo do equipamento aumentaria). A vantagem deste sistema é o fácil controle do sistema de aquisição de dados através de *software* pelo envio de sinais através dos pinos 1, 2, 3 e 4 da porta paralela.

2.5 MONTAGEM DO CIRCUITO DA PLACA DE ACIONAMENTO DE EQUIPAMENTO DE POTÊNCIA ATRAVÉS DA LPT1

O acionamento de equipamentos de potência através da porta paralela do computador pode ser realizado facilmente fazendo com que o sinal TTL de nível lógico alto, ou seja 5V, acione a chave de um relé de potência para que seja fechado o circuito de alimentação do equipamento. Devem ser tomadas precauções para que não haja drenagem de corrente a partir da porta paralela do computador, o que pode danificar seriamente a placa-mãe do computador. O circuito elétrico utilizado neste trabalho é mostrado na figura 15.

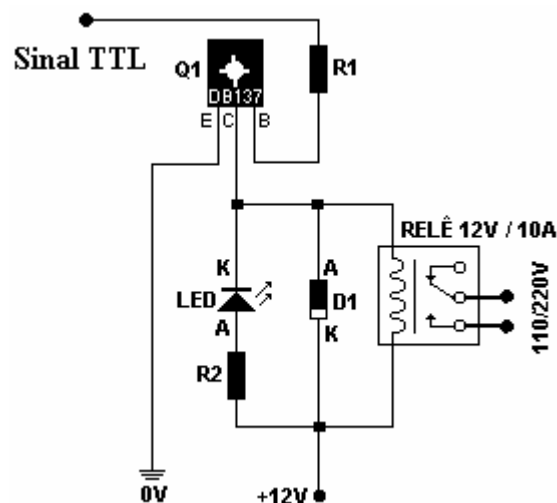


Figura 15: Circuito elétrico para o acionamento de equipamentos de potência a partir da placa-mãe de computadores com arquitetura IBM.

O transistor DB137 tem a função de fechar o contato elétrico que aciona o relé quando ele próprio é acionado por um sinal elétrico de 5V proveniente da placa paralela. O par de diodos tem função de evitar a drenagem de corrente a partir da placa paralela, sendo que optou-se pela utilização de um diodo do tipo LED para que houvesse um sinal luminoso indicando o

funcionamento de cada circuito de acionamento. Este circuito é utilizado para equipamentos de potência consumindo até 10A em 220V. Equipamentos que operam em 12 V, como no caso das válvulas solenóides e da bomba peristáltica, são ligados com um circuito muito parecido, apresentado na figura 16.

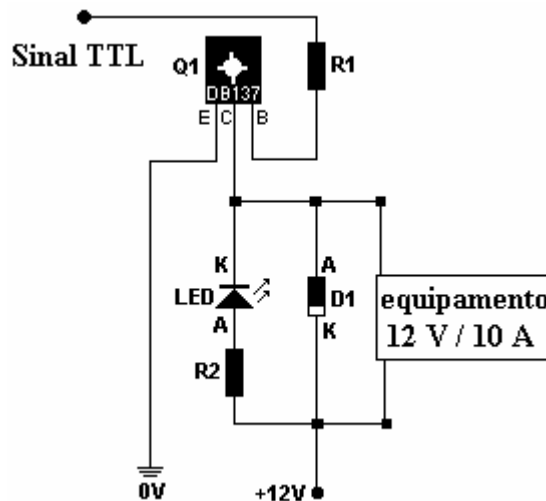


Figura 16: Circuito para acionamento de equipamentos alimentados por 12 V a partir de um sinal TTL.

2.6 VISÃO GERAL DO SISTEMA

O diagrama da figura 17 representa de forma genérica o sistema de automação proposto. O controle é realizado a partir de um computador com arquitetura IBM/PC através de um programa (*software*) escrito na linguagem Turbo Pascal 7.0. Optou-se pela utilização desta linguagem pelo fato de ser um *software* de programação em nível alto, distribuído gratuitamente (*freeware*), possibilitando a usuários avançados mudanças no programa de automação e conseqüente adaptação às necessidades de cada empreendimento. O código fonte do programa de automação está no apêndice de forma integral.

O controle efetuado pelo computador é realizado através do recebimento de sinais lógicos a partir da placa de aquisição de dados. Após a análise dos dados de entrada e, de acordo com parâmetros pré-definidos no *software* ou inseridos pelo usuário, são enviados sinais de comando à placa de acionamento de equipamentos de potência.

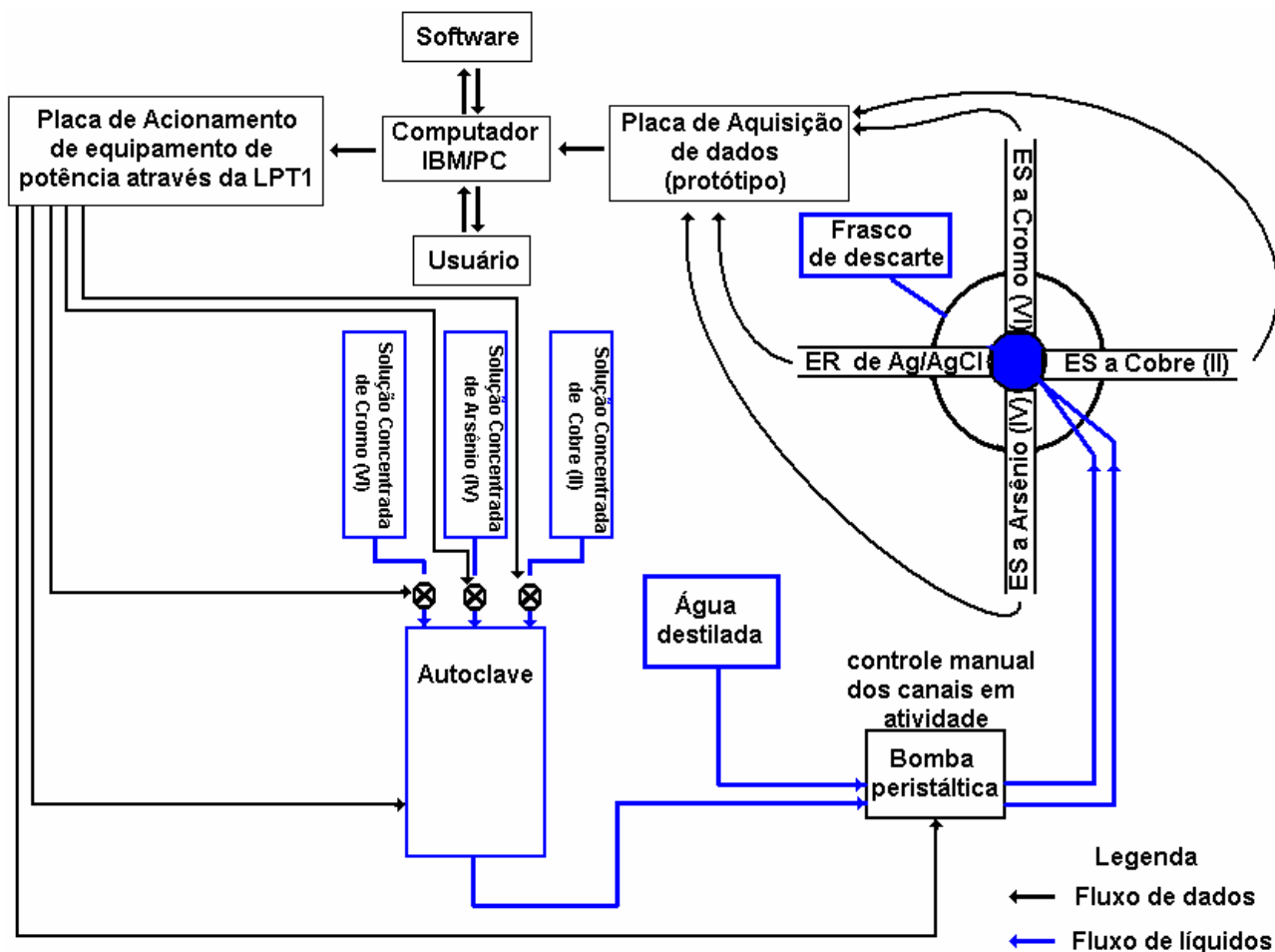


Figura 17: Diagrama geral mostrando os fluxos de dados e de líquidos dentro do sistema proposto.

2.7 DESENVOLVIMENTO DO SOFTWARE DE AQUISIÇÃO DE DADOS E DE COMANDO DE EQUIPAMENTOS

Durante o desenvolvimento do *software* de aquisição de dados notou-se a necessidade de inserir um algoritmo para a normalização da escala de potenciais dos três pares de eletrodos (ES a cromo (VI)/ER de Ag/AgCl, ES a arsênio (IV)/ER de Ag/AgCl e ES a cobre (II)/ER de Ag/AgCl) para que o valor de potencial de cada um dos pares estivesse em pontos próximos da escala, diminuindo assim o intervalo de potenciais e a compensação automática das interferências de cada metal sobre os pares de eletrodos que não deveriam responder a ele. Desta forma, conseguiu-se manter a faixa de resposta de potencial sempre abaixo de 0,50 V (500 mV a 0 mV) para qualquer um dos pares de eletrodos e conseqüentemente um MVR de 1,95 mV usando uma resolução de 8 bits no circuito A/D. Caso não fosse utilizado este artifício, a escala

deveria variar de +2,5 V a - 2,5 V e o MVR obtido seria de 19,53 mV, ou seja 10 vezes maior fazendo com que não seja viável o uso de circuitos A/D com resolução menor do que 12 bits. No entanto a utilização deste tipo de circuito tornaria proibitivo o preço do equipamento para plantas de tratamento de madeira de pequeno porte. Além disso, uma faixa tão extensa de potenciais não é necessária para eletrodos seletivos já que nenhum par de eletrodos é capaz de cobrir esta escala. O uso deste artifício não prejudica a resposta analítica já que a escala é definida durante a calibração pela passagem de duas soluções padrão com concentrações distintas para cada um dos metais (ou seja, seis soluções de calibração) sendo a normalização realizada no primeiro ponto de calibração para cada par de eletrodos. Por exemplo, se uma solução $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ de cobre causa uma resposta de -10 mV no par de eletrodos ES a cobre (II)/ER de Ag/AgCl o potencial e a resposta de uma solução $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de cobre sobre o mesmo par de eletrodos causa uma resposta de 140 mV ($\Delta E = 150 \text{ mV}$), a curva de calibração deste eletrodo será definida como a reta formada pelos pontos $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$, 0,0 mV e $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$, +150 mV. Observe que o ΔE neste caso continua a ser 150 mV, ou seja não há mudanças na inclinação da curva. O *software* deve avisar, por meio do acionamento de um LED, quando o primeiro ponto da curva foi normalizado, permitindo ao operador a introdução da segunda solução de calibração no sistema.

O mínimo valor de potencial definido pelo algoritmo será de 0,0 mV, correspondente ao ponto de calibração dos eletrodos com suas respectivas soluções na concentração $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$. A diferença entre o potencial lido e 0,0 mV será o valor para a normalização do restante dos pontos. Com este método normalmente o potencial observado não ultrapassará 250 mV para eletrodos que envolvam dois elétrons em suas reações de óxido-redução e 125 para eletrodos que envolvam um elétron.

O método de correção do algoritmo pode ser comparado ao uso de diferentes eletrodos de referência, ou seja: se a resposta de um par de eletrodos ES a cobre (II)/ER de Ag/AgCl para uma dada solução é de 200 mV, ao trocarmos o eletrodo de referência (ER) por calomelano saturado a resposta do par de eletrodos seria alterada em 40 mV pois o potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl é de 200 mV enquanto o de calomelano é de 240 mV, ou seja, pela troca do eletrodo de referência obtém-se um deslocamento de escala positivo, o que não altera a validade da resposta analítica e, tampouco a inclinação da curva analítica.

2.8 MÉTODO DE OPERAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE MADEIRA UTILIZANDO O PROTÓTIPO

A seguir é explicado detalhadamente o método de tratamento pela utilização do protótipo em uma planta de tratamento representada pelo fluxograma da figura 18. Foi escolhido o processo Lowry de tratamento, pois este não aplica a etapa de vácuo inicial diminuindo, assim, o tempo de cada batelada em até uma hora, sendo que o preservativo é introduzido no cilindro de tratamento à pressão atmosférica.

Seqüência de operações para preparação do preservativo hidrossolúvel, sendo que as válvulas não citadas em cada passo devem ser consideradas fechadas e os equipamentos não citados devem ser considerados desativados:

- A. Transferência de água para o tanque misturador: válvula 13 aberta;
- B. Preparação do Preservativo
 - B1. Acréscimo de Cromo(VI): válvula 17 aberta;
 - B2. Acréscimo de Arsênio(V): válvula 18 aberta;
 - B3. Acréscimo de Cobre (II): válvula 19 aberta;
 - B4. Homogeneização: válvula 11 aberta e B.R em funcionamento por 10 min;
 - B5. Verificação e ajuste: válvulas 10 e 16 abertas (fluxo na direção 16 para 10: nesta etapa o equipamento lê as concentrações dos três metais e caso alguma não se encontre dentro da faixa de operação, irá parar a leitura e abrir a válvula correspondente a solução que deve ser acrescentada ao preservativo; após, repetirá os passos B4 e B5), bomba peristáltica em funcionamento (não foi incluída no fluxograma para maior clareza);
 - B6. Limpeza da célula de fluxo: válvulas 10 e 15 abertas (fluxo de 15 para 10) e bomba peristáltica em funcionamento;
- C. Transferência de preservativo para o tanque de armazenamento: válvula 12 aberta e B.R. em funcionamento;
- D. Transferência de líquido para o tanque medidor: válvulas 9,6 e 4 abertas e B.T. em funcionamento;
- E. Transferência do líquido para o cilindro de tratamento (autoclave): Válvulas 9,6,5 e 3 abertas; B.T. em funcionamento;

- F. Impregnação sob pressão: válvula 1 aberta e B.P. em funcionamento;
- G. Esvaziamento do cilindro de tratamento: válvulas 3, 5, 7 e 8 abertas e B.T. em funcionamento;
- H. Verificação e ajuste: válvulas 10 e 16 abertas (fluxo na direção 10 para 16), bomba peristáltica em funcionamento; válvulas 15 e 10 abertas (fluxo de 15 para 10) e bomba peristáltica em funcionamento. Nesta etapa o equipamento lê as concentrações dos três metais e caso alguma não se encontre dentro da faixa de operação, irá recalcar a solução para o tanque misturador pela abertura da válvula 12 e acionamento da bomba de recalque; após, recomeçará o processo no passo B5. O *software* irá parar a operação ao final do passo D até ser informado que uma nova carga de madeira foi colocada na autoclave, recomeçando então o procedimento no passo E.

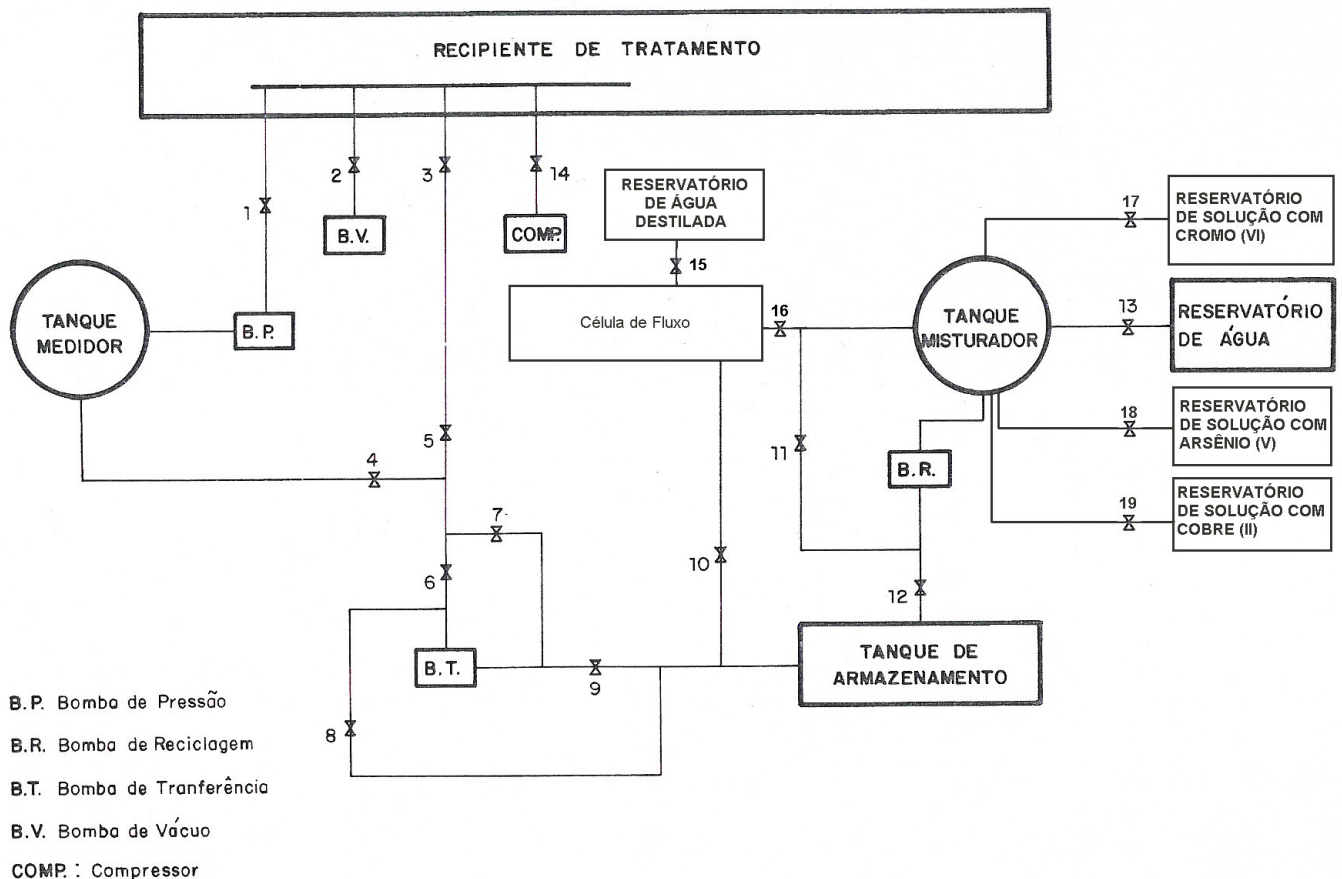


Figura 18: Fluxograma da planta de tratamento de madeira por impregnação com CCA tipo C. As bombas de vácuo e pressão representadas não são utilizadas no processo Lowry, mas sim nos processos Rueping e Bethell e por isso foram mantidas.

A figura 19, mostra a vista isométrica (*Layout*) de uma planta completa para o tratamento

de madeira com o mesmo fluxograma da figura 18

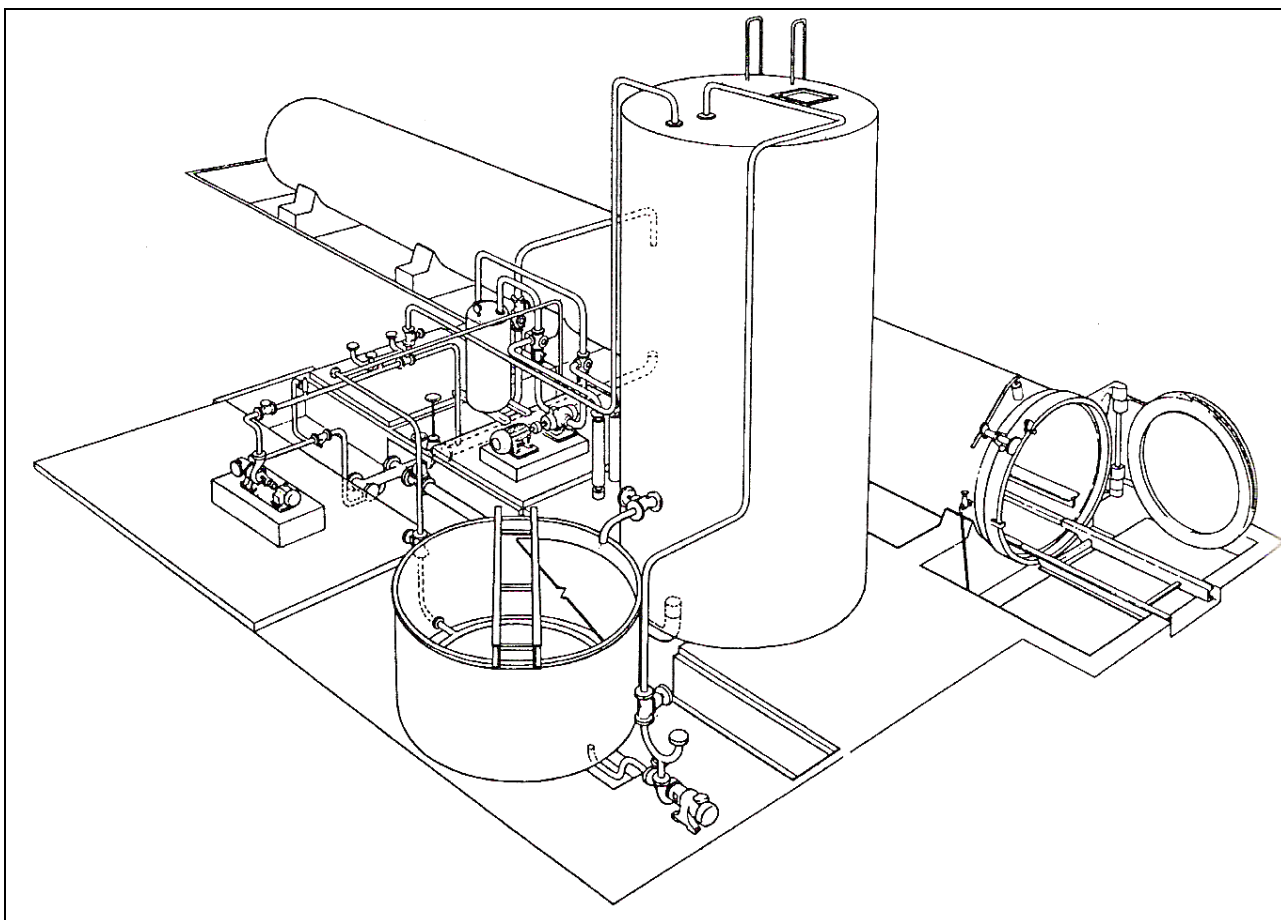


Figura 19: *Layout* de uma planta de impregnação por pressão mostrando a autoclave com sistema de alimentação por carros, o tanque de armazenamento de solução e o tanque de mistura de preservativo.

2.9 OTMIZAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE

Para verificar a eficiência do método de análise foram avaliadas as soluções descritas na tabela 7 por absorção atômica em chama e através do sistema de aquisição de dados projetado.

Tabela 7: Soluções de tratamento de madeira utilizadas para verificar a eficiência do método.

	CrO ₃		As ₂ O ₅		CuO	
	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L
Solução 1	0,00296	0,30	0,00092	0,21	0,00145	0,12
Solução 2	0,04748	4,75	0,01479	3,44	0,02325	1,85

2.10 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE UTILIZADO PARA OBTER AS FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO ADEQUADAS PARA CADA METAL NA SOLUÇÃO DE TRATAMENTO

O sistema foi utilizado para tratar blocos de madeira de *Eucalyptus grandis* com dimensões aproximadas a 5cm x 5cm x 5cm (125 cm³) e massas variadas, lembrando que a legislação estabelece a retenção mínima em 9,6 kg/m³.

Tratou-se um bloco de madeira para cada uma das seguintes concentrações dos três metais no líquido de tratamento, com o intuito de conhecer qual a menor concentração necessária para obter a mínima retenção do preservativo com os tempos de tratamento entre 2 a 3 horas (ou seja, foram utilizados dois blocos para cada concentração, um para cada tempo de tratamento). Com esse intuito foi utilizada uma autoclave (Fabre), equipada por um compressor elétrico (Weg), sendo que o carregamento da madeira foi realizado manualmente. A tabela 8 mostra a concentração de cada uma das soluções utilizadas neste experimento para determinar qual a faixa de concentrações em que deve ser mantida a solução para que se obtenha tempos de tratamento inferiores a 3 horas e superiores a 2 horas, respeitando as proporções entre os óxidos metálicos constituintes para o CCA tipo C (47,5% CrO₃, 34,0 % As₂O₅ e 18,5% CuO em massa).

Tabela 8: Soluções de tratamento CCA tipo C (47,5% CrO₃, 34,0 % As₂O₅ e 18,5% CuO em massa).

	CrO ₃		As ₂ O ₅		CuO	
	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L
Solução 1	0,00296	0,30	0,00092	0,21	0,00145	0,12
Solução 2	0,00593	0,60	0,00184	0,42	0,00291	0,23
Solução 3	0,01187	1,19	0,00369	0,85	0,00581	0,46
Solução 4	0,02375	2,38	0,00739	1,70	0,01162	0,92
Solução 5	0,03561	3,56	0,01169	2,55	0,01744	1,39
Solução 6	0,04748	4,75	0,01479	3,44	0,02325	1,85
Solução 7	0,05935	5,94	0,01849	4,25	0,02907	2,31
Solução 8	0,07122	7,12	0,02218	5,10	0,03488	2,77

Para cada uma das soluções carregou-se a autoclave com o bloco de madeira e a seguir 4

litros de solução preservativa e aplicou-se pressão $5,065 \times 10^5$ Pa (5 atm) nos tempos de 120 min e de 180 min. Os doze blocos assim tratados foram analisados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite na UNISUL de Tubarão, para determinar se as retenções dos princípios ativos estavam dentro da legislação, considerado o tratamento de madeira para postes que devem apresentar as retenções mostradas na tabela 9.

Tabela 9: Retenções aprovadas para postes pela NBR 6232. Massas de cada metal a serem absorvidas para a obtenção de $9,6 \text{ kg/m}^3$.

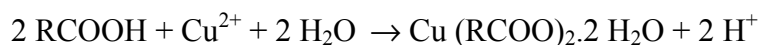
As ₂ O ₅	34,0 %	3,264 kg
CrO ₃	47,5 %	4,560 kg
CuO	18,5 %	1,776 kg

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 REAÇÕES QUÍMICAS DE FIXAÇÃO DOS PRINCÍPIOS ATIVOS NA MADEIRA

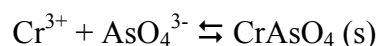
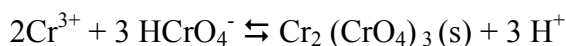
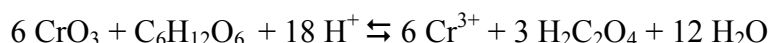
Como foi mostrado na introdução, a composição química da madeira é bastante complexa e, por isso, é difícil que haja apenas um modalidade de fixação dos princípios ativos na mesma. Contudo, acreditamos que o mecanismo principal siga as rotas, mostradas a seguir.

A partir de compostos hemicelulósicos presentes na madeira são produzidos, por hidrólise ácida, grupos carboxílicos. Essas reações começam a ocorrer logo após o contato da solução preservativa com a madeira. A partir da presença dos grupos acetílicos o cobre pode fixar-se rapidamente através da seguinte reação:



como o acetato de cobre é insolúvel em água, este fica permanentemente ligado a madeira.

Ocorrem também reações de oxirredução entre os compostos de cromo que são oxidantes e compostos orgânicos redutores existentes na madeira. Essas reações decompõem o ânion cromato, reduzindo o cromo da forma hexa para a forma trivalente (Cr^{3+}). Esses cátions reagem com o arsênio e com os cromatos, formando arseniats e cromatos insolúveis.



Essas reações iniciam-se logo após o tratamento e demoram tempos variáveis para se completar e sua velocidade de ocorrência depende basicamente da temperatura. Por isso, os

fabricantes de CCA recomendam os seguintes tempos de armazenagem da madeira, antes de colocá-la em serviço: a 10°C armazenar por 13 dias, a 25°C por 3 dias e a 90°C por duas horas. Completado o período de fixação, o CCA torna-se virtualmente insolúvel em água e sua permanência dentro da madeira torna-se muito alta. O conhecimento destas reações ajuda no entendimento da composição da solução analítica.

3.2 AVALIAÇÃO PRÉVIA DOS ELETRODOS SELETIVOS

Observa-se que o eletrodo seletivo a arsênio apresentou um comportamento *Nernstiano* na faixa de concentrações entre 0,1 e aproximadamente $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, um desvio do comportamento ideal é observado a partir deste ponto. Como as concentrações necessárias na solução de tratamento são sempre superiores a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, considera-se satisfatória esta faixa de resposta. A figura 20 mostra a curva de calibração para o eletrodo de arsênio.

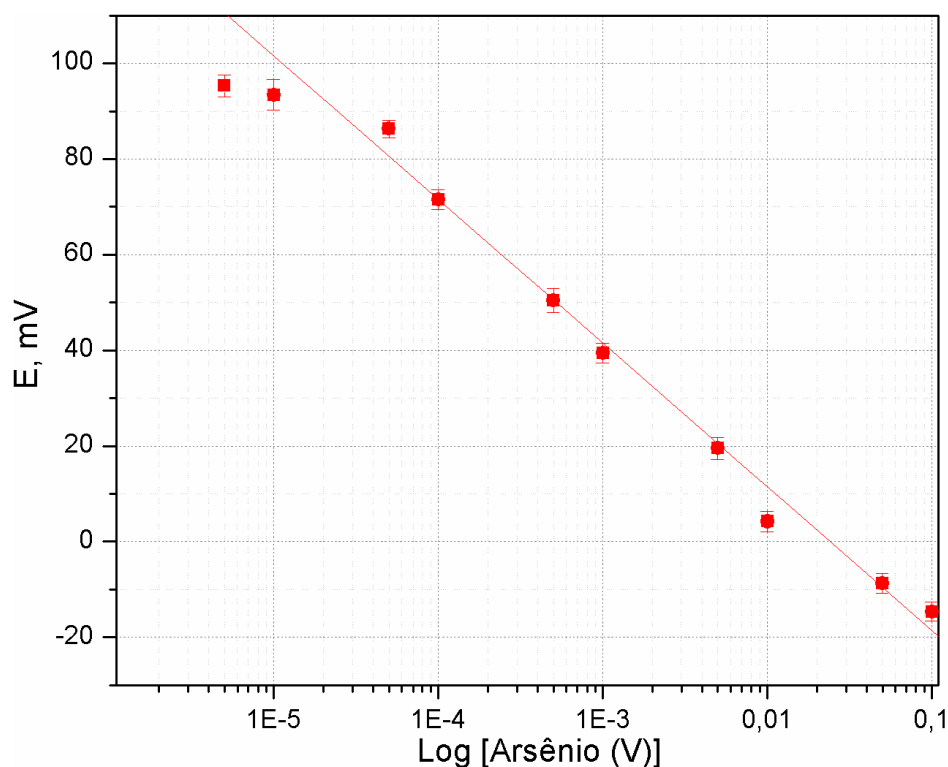


Figura 20: Curva de calibração para o eletrodo de arsênio. Observa-se uma inflexão em $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, delimitando a faixa de resposta *Nernstiana* entre 10^{-1} e $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A tabela 10, mostra os dados sobre a curva de calibração para o eletrodo de arsênio.

Observa-se que o coeficiente angular (-30,05), está relacionado com uma reação analítica de óxido-redução, com transferência de dois elétrons. O desvio padrão de 2,123 e a correlação linear dos pontos da curva analítica mostram que, dentro da faixa de concentrações de 10^{-1} a $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, o eletrodo responde de forma reprodutível e adequada a mudanças de concentração.

Tabela 10: Dados sobre a curva de calibração para o eletrodo de arsênio, mostrada na figura 20, não considerando o ponto em $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Correlação Linear	Coefficiente Angular	Desvio Padrão
0,9985	-32,48	2,123

De forma similar, o eletrodo de cromo mostrou-se adequado para a aplicação no sistema de automação. A curva de calibração apresentada na figura 21 evidencia uma faixa de respostas entre 10^{-1} e $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

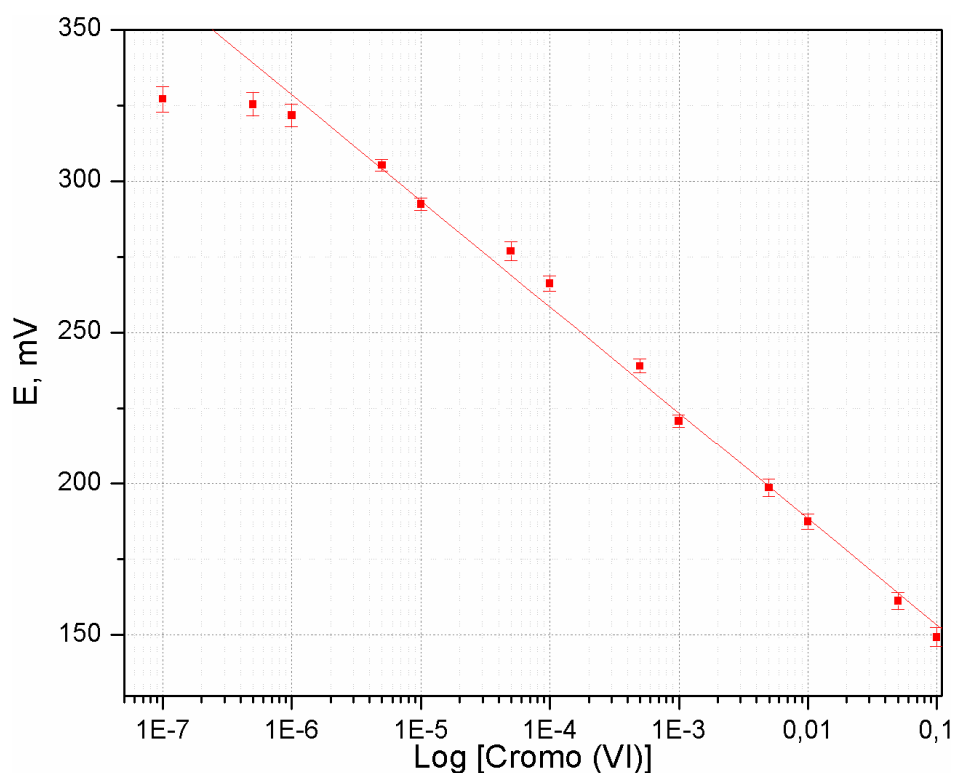


Figura 21: Curva de Calibração do eletrodo seletivo a cromo. Observa-se uma inflexão da curva a partir de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, o que limita a faixa de resposta entre 10^{-1} e $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

A tabela 11, mostra os dados sobre a curva de calibração para o eletrodo de cromo. O

coeficiente angular (-35,01), está relacionado com uma reação analítica de óxido-redução com transferência de dois elétrons. O desvio padrão de 2,158 e a correlação linear dos pontos da curva analítica mostram que dentro da faixa de concentrações de 10^{-1} a aproximadamente 3×10^{-6} mol L⁻¹, o eletrodo responde de forma reprodutível e adequada a mudanças de concentração.

Tabela 11: Dados sobre a curva de calibração para o eletrodo de cromo, mostrada na figura 21, na faixa de linearidade de 10^{-1} a 10^{-6} mol L⁻¹.

Correlação Linear	Coefficiente Angular	Desvio Padrão
0,9994	-35,12	1,98

O eletrodo seletivo ao cobre apresentou excelentes resultados. A curva de calibração da figura 22 indica um ponto de inflexão em 10^{-6} mol L⁻¹ o que limita a faixa de respostas adequadas entre 10^{-1} e 10^{-6} mol L⁻¹. Considerou-se por isso, esse eletrodo adequado ao sistema de automação.

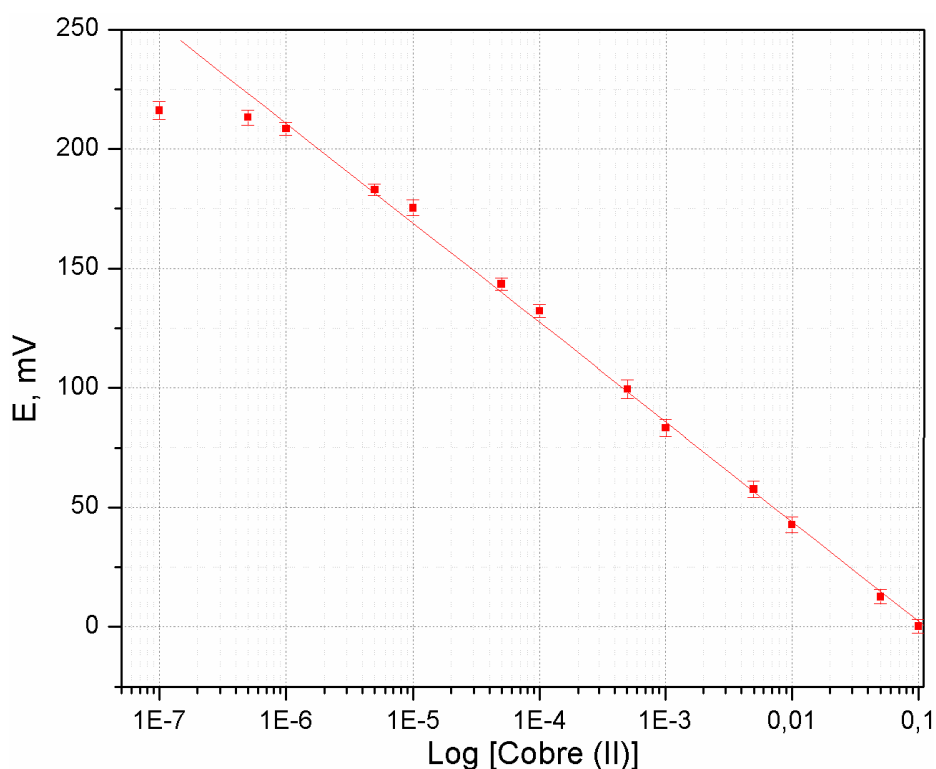


Figura 22: Curva de Calibração do eletrodo seletivo a cobre. Observa-se uma inflexão da curva a partir de 10^{-6} mol L⁻¹, o que limita a faixa de resposta entre 10^{-1} e 10^{-6} mol L⁻¹.

A tabela 12 mostra os dados sobre a curva de calibração para o eletrodo de cobre.

Observa-se que o coeficiente angular (-41,65), está relacionado com uma reação analítica de óxido-redução, com transferência de um elétron. O desvio padrão de 1,46 e a correlação linear dos pontos da curva analítica mostram que, dentro da faixa de concentrações de 10^{-1} a 10^{-6} mol L^{-1} , o eletrodo responde de forma reprodutível e adequada a mudanças de concentração.

Tabela 12: Dados sobre a curva de calibração para o eletrodo de cobre, mostrada na figura 22, não considerando o ponto em 1×10^{-7} mol L^{-1} .

Correlação Linear	Coeficiente Angular	Desvio Padrão
0,9985	-41,65	1,46

Os três eletrodos seletivos foram analisados quanto as suas características de seletividade às espécies de interesse, tempo e faixa de resposta, estabilidade e durabilidade. Os resultados são apresentados na tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros operacionais dos eletrodos seletivos preparados obtidos a partir de medidas com o sistema de automação.

Parâmetro analisado	Eletrodo seletivo		
	Arsênio	Cobre	Cromo
Tempo para estabilização do potencial (s)	7	2	2
Faixa de resposta (mol L^{-1}) com comportamento Nernstiano	10^{-1} a 5×10^{-5}	10^{-1} a 10^{-6}	10^{-1} a 3×10^{-6}
Tempo de vida da membrana	Foi possível obter resultados reprodutíveis até a 26ª determinação	Foi possível obter resultados reprodutíveis após a 100ª determinação	Foi possível obter resultados reprodutíveis após a 100ª determinação
Estabilidade	Necessita de polimento com alumina após cada utilização para que sejam obtidos resultados reprodutíveis	Uma lavagem com água destilada é suficiente para obter resultados reprodutíveis	Uma lavagem com água destilada é suficiente para obter resultados reprodutíveis

Como pode ser observado nos resultados da tabela 13, o eletrodo seletivo a arsênio preparado apresentou tempo de resposta de 7 segundos, o que se deve a solubilidade relativamente alta da membrana (K_s do $As_2S_5 = 1 \times 10^{-5}$), formando pequenos buracos na superfície e permitindo o acúmulo de pequenas quantidades de líquidos, prejudicando não só o tempo de resposta, mas também a vida útil do eletrodo e sua estabilidade. Devido a este problema foi necessário o polimento da membrana sólida com alumina após cada determinação para que fossem reprodutíveis os resultados. O polimento freqüente diminuiu drasticamente a vida útil do eletrodo, fazendo com que não fosse possível executar mais de 26 determinações com cada membrana, o que é suficiente para aproximadamente uma semana de trabalho no sistema de automação, já que cada autoclave é capaz de executar 4 ciclos de tratamento por dia de trabalho considerando ciclos de 2 horas e carga horária da indústria de 8 horas diárias, 6 dias por semana. Devido ao baixo custo da membrana, considera-se viável a sua aplicação mesmo com esta limitação.

Os eletrodos seletivos a cobre e a cromo apresentaram características bastante parecidas, com tempo de resposta entre 1 e 2 segundos, o que é adequado para o volume de líquido dentro do canal da célula (6 mL). A estabilidade de ambos é bastante alta, apresentando respostas reprodutíveis após lavagem simples com água destilada por cerca de 10 segundos. É possível que com o envelhecimento da membrana do eletrodo seletivo a cobre, este passe a ter menor estabilidade já que na solução existem outros dois metais que podem precipitar sobre a superfície do eletrodo na forma de sulfetos. No entanto, a utilização deste eletrodo durante 100 ciclos de análise de uma solução de CCA tipo C não alterou significativamente a resposta do eletrodo, mostrando uma vida útil adequada. Como veremos adiante, o eletrodo de cromo, é o que menos sofre influência das outras espécies metálicas da solução e também este não apresentou mudanças significativas na resposta analítica quando se utilizou este eletrodo durante 100 ciclos de análise de uma solução de CCA tipo C. Espera-se por isso que o eletrodo de cromo apresente vida útil muito superior às dos eletrodos seletivos a arsênio e a cobre.

Pela passagem de soluções de cobre com diferentes concentrações dentro da célula equipada com os eletrodos seletivos a cobre, cromo e arsênio foi possível avaliar as interferências do cobre sobre os eletrodos de cromo e arsênio. As curvas resultantes deste experimento são apresentadas na figura 23.

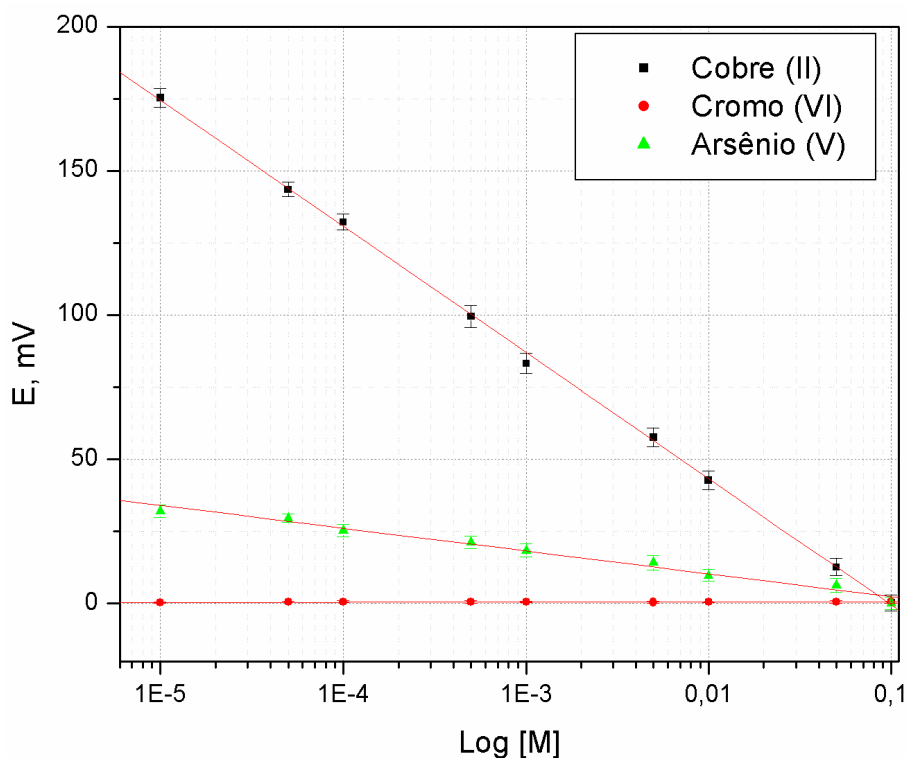


Figura 23: Avaliação da interferência do cobre sobre as respostas analíticas dos eletrodos de cromo e de arsênio. Foram realizadas três determinações para cada ponto.

A tabela 14 apresenta os dados sobre as curvas da figura 23. Verifica-se analisando estes dados, que o eletrodo seletivo a cromo sofre influência insignificativa com o aumento da concentração de cobre, já que a curva apresenta um coeficiente angular (0,0258) muito pequeno para ser atribuído a reações de óxido-redução. Por outro lado, o eletrodo seletivo a arsênio apresenta uma pequena interferência pelo aumento da concentração de cobre, o que se atribui a constituição da membrana sólida ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{As}_2\text{S}_5$) que permite a precipitação de sulfeto de cobre sobre a superfície. Um dos motivos para a baixa vida útil do eletrodo de arsênio, pode ser atribuída a esta reação de precipitação, já que ao precipitar sobre a superfície do eletrodo o sulfeto de cobre irá aumentar a resposta da membrana a concentrações de cobre degradando rapidamente a estabilidade do eletrodo.

Tabela 14: Dados sobre as curvas de calibração para os três eletrodos, em soluções com diferentes concentrações de cobre.

Eletrodo Seletivo	Correlação Linear	Coefficiente angular	Desvio Padrão
Cromo	0,9921	0,0258	0,43
Arsênio	0,9916	-7,929	0,72
Cobre	0,9997	-43,77	0,50

O gráfico da figura 24 mostra o resultado da mesma experiência, sendo que foram as soluções de cobre substituídas por soluções de arsênio. Observa-se que a curva de calibração resultante da análise com o sistema de aquisição de dados projetados é muito parecida com a resposta obtida com a calibração com um potenciostato comercial. Além disso, verifica-se que o erro continua praticamente igual ao resultado apresentado quando foi utilizado o potenciostato, para três repetições.

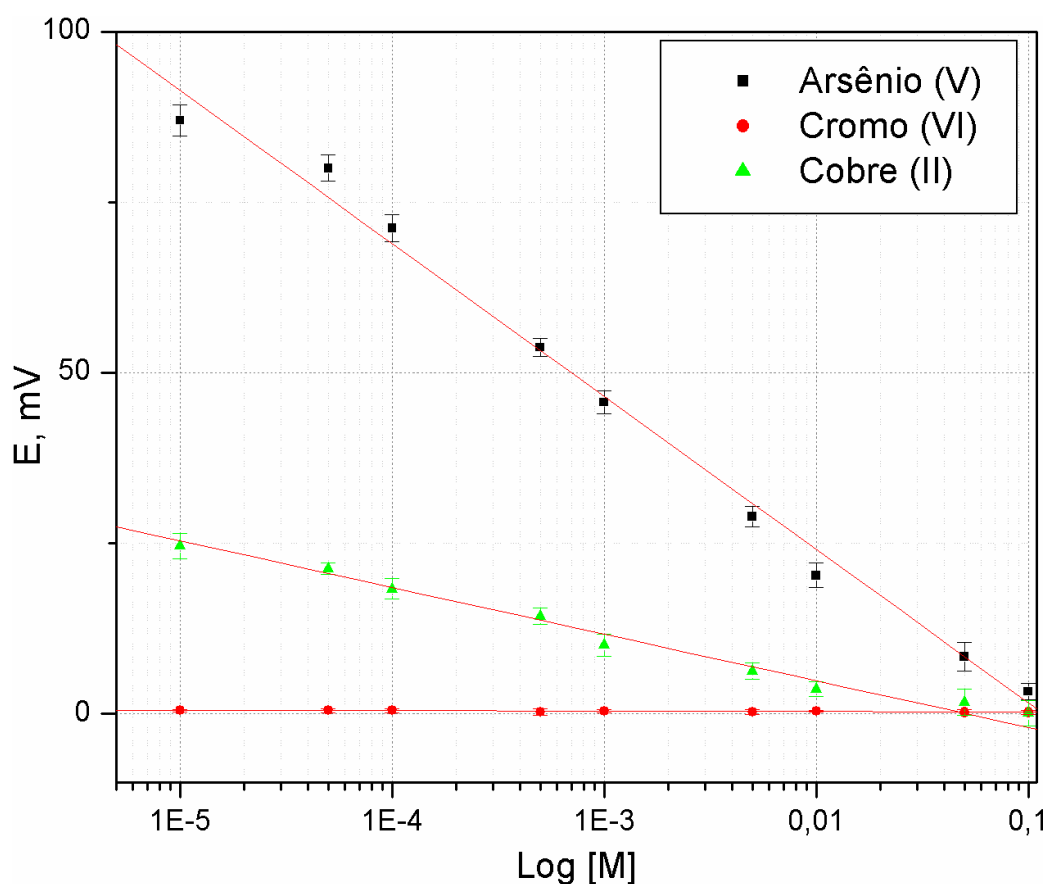


Figura 24: Avaliação da interferência do arsênio sobre as respostas analíticas dos eletrodos de cromo e cobre.

A tabela 15 apresenta os dados relativos as curvas da figura 24. Verifica-se a boa correlação linear obtida para a determinação de arsênio utilizando o sistema de aquisição projetado (0,9948), e o coeficiente angular indica uma reação analítica envolvendo três elétrons (-22,61). O desvio padrão mostra-se um pouco alto (3,40), porém não comprometendo a eficiência do sistema. Além disso, nota-se pelo valor do coeficiente angular (-6,84) que ocorre uma pequena interferência do arsênio sobre a resposta analítica do eletrodo seletivo a cobre, o que era previsível, já que a membrana sólida deste eletrodo também é baseada em sulfetos ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$), podendo por isso precipitar pequenas quantidades de sulfeto de arsênio sobre a superfície do eletrodo. No entanto, como o sulfeto de arsênio é muito mais solúvel que o sulfeto de cobre a interferência apresenta baixa intensidade. Não ocorre, como no caso da interferência do cobre sobre o eletrodo seletivo a arsênio, uma deterioração rápida do eletrodo e a membrana seletiva ao cobre pode ter sua resposta analítica facilmente recuperada pela simples lavagem com água destilada, ao contrário do eletrodo seletivo a arsênio.

Tabela 15: Dados sobre as curvas de calibração para os três eletrodos, em soluções com diferentes concentrações de arsênio.

Eletrodo Seletivo	Correlação Linear	Coeficiente Angular	Desvio Padrão
Cromo	0,9989	-0,0522	0,27
Arsênio	0,9948	-22,61	3,40
Cobre	0,9913	-6,840	0,90

Do mesmo modo a experiência foi repetida para determinar a interferência do cromo sobre as respostas dos eletrodos seletivos a arsênio e cobre, passando-se agora pela célula soluções de cromo. O gráfico da figura 25 mostra os resultados. Verifica-se, como nas experiências anteriores, que a aquisição de dados através do sistema projetado é eficiente.

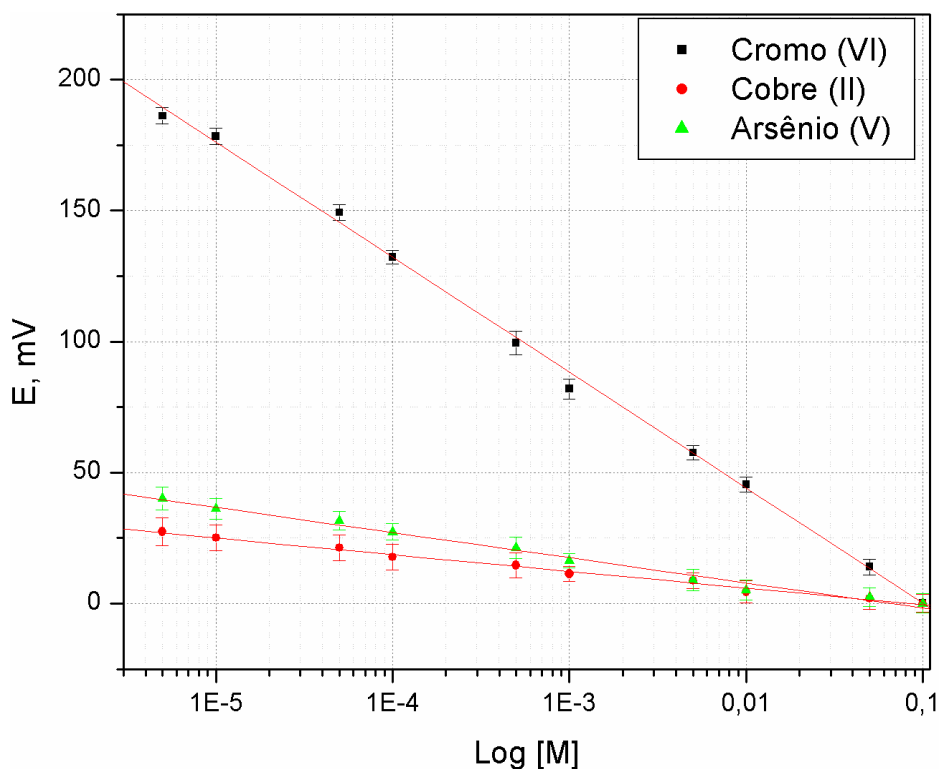


Figura 25: Avaliação da interferência do cromo sobre as respostas analíticas dos eletrodos de arsênio e de cobre.

Os dados da tabela 16 descrevem as curvas da figura 25. Observa-se que, na faixa de concentrações entre 10^{-1} e 10^{-5} mol L⁻¹ o eletrodo seletivo a cromo apresenta um excelente coeficiente linear (0,9992) e baixo desvio padrão (0,88). Devido a membrana sólida deste eletrodo ter uma matriz muito diferente das outras duas, além da ausência de sulfeto na sua composição ela tem sua resposta analítica pouco influenciada pela presença de cobre e arsênio na solução, o que é excelente para o método de automação por provocar um aumento da vida útil do eletrodo.

No entanto, como mostram os dados da tabela 16, pequenas interferências nos eletrodos seletivos a cobre e arsênio são provocadas pela presença de cromo na solução. Atribui-se esta interferência a formação de sulfeto de cromo na superfície de ambos os eletrodos, de maneira análoga ao discutido para a interferência do cobre sobre a membrana sólida seletiva a arsênio.

Tabela 16: Dados sobre as curvas de calibração para os três eletrodos, em soluções com diferentes concentrações de cromo.

Eletrodo Seletivo	Correlação Linear	Coefficiente Angular	Desvio Padrão
Cromo	0,9992	-44,0	0,88
Arsênio	0,9939	-9,61	0,36
Cobre	0,9961	-6,37	0,19

3.3 COMPARAÇÃO DAS RESPOSTAS ANALÍTICAS OBTIDAS PELO PROTÓTIPO COM OS RESULTADOS FORNECIDOS POR ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA

A análise das mesmas soluções por meio do sistema de aquisição de dados projetado com base em potenciometria e com absorção atômica em chamas, resultou nas concentrações mostradas na tabela 17.

Tabela 17: Resultados das análises de duas soluções de tratamento, através da potenciometria e de absorção atômica em chama.

	Princípio Ativo		
	CrO ₃	As ₂ O ₅	CuO
	Concentrações das Soluções de Teste		
Solução 1, mol L ⁻¹	2,96 x 10 ⁻³	9,20 x 10 ⁻⁴	1,45 x 10 ⁻³
Solução 2, mol L ⁻¹	4,748 x 10 ⁻²	1,479 x 10 ⁻²	2,325 x 10 ⁻²
	Potenciometria com o protótipo		
Solução 1, mol L ⁻¹	2,95 x 10 ⁻³	9,39 x 10 ⁻⁴	1,53 x 10 ⁻³
Solução 2, mol L ⁻¹	4,80 x 10 ⁻²	1,35 x 10 ⁻²	2,41 x 10 ⁻²
	Absorção atômica em chama		
Solução 1, mol L ⁻¹	2,97 x 10 ⁻³	9,53 x 10 ⁻⁴	1,47 x 10 ⁻³
Solução 2, mol L ⁻¹	4,75 x 10 ⁻²	1,50 x 10 ⁻²	2,33 x 10 ⁻²

Observa-se, através dos dados da tabela 17, que o sistema de aquisição de dados retorna valores bastante próximos aos obtidos por absorção atômica em chama. As pequenas diferenças devem-se principalmente ao erro do sistema de conversão A/D de 8-bits. O aumento da resolução melhoraria consideravelmente a precisão, no entanto aumentaria de forma indesejada o custo do sistema de aquisição de dados. Considera-se que os resultados aqui obtidos são suficientes para comprovar a eficiência do sistema de aquisição de dados para a automação do tratamento de madeira com CCA, já que apresentam significativa melhora sobre o método atualmente aplicado.

3.4 FAIXA DE TRABALHO

As experiências de tratamento de madeira, cujo procedimento foi detalhado no item 2.10, mostraram que uma faixa de concentração ótima de trabalho deve ser mantida para cada metal, de modo que o tempo de tratamento nunca ultrapasse 3 horas, o que causaria um decréscimo considerável na produtividade da autoclave. E, não menor que 2 horas, o que poderia diminuir a efetividade e homogeneidade da distribuição dos princípios ativos do preservativo no interior das peças de madeira, além de não garantir as retenções previstas nas normas específicas. Para o caso estudado considerou-se o tratamento de postes de *Eucalyptus Grandis*, cujas retenções aprovadas são descritas pela NBR 6232 sendo que a massa total de preservativo absorvida nunca deve ser inferior a $9,6 \text{ kg/m}^3$.

O gráfico da figura 26 mostra a faixa de concentrações de arsênio que deve ser mantida para se obter este resultado com relação ao tempo de tratamento. Observa-se que a faixa de trabalho vai de $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (correspondente a solução de teste 3), onde obteve-se a retenção de 0,415 g de arsênio no bloco de 125 cm^3 , ou aproximadamente $3,32 \text{ kg/m}^3$ para 3 horas de tratamento sob pressão de $5,065 \times 10^5 \text{ Pa}$ (5 atm); e $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (correspondente a solução de teste 8), onde obteve-se a retenção de 0,417 g de arsênio no bloco de 125 cm^3 , ou aproximadamente $3,33 \text{ kg/m}^3$ para 2 horas de tratamento sob pressão de $5,065 \times 10^5 \text{ Pa}$ (5 atm). Esta faixa será usada pelo programa de automação para regular automaticamente a concentração de arsênio e para ambos os tempos de tratamento, já inclui um pequeno excesso na quantidade de arsênio retido.

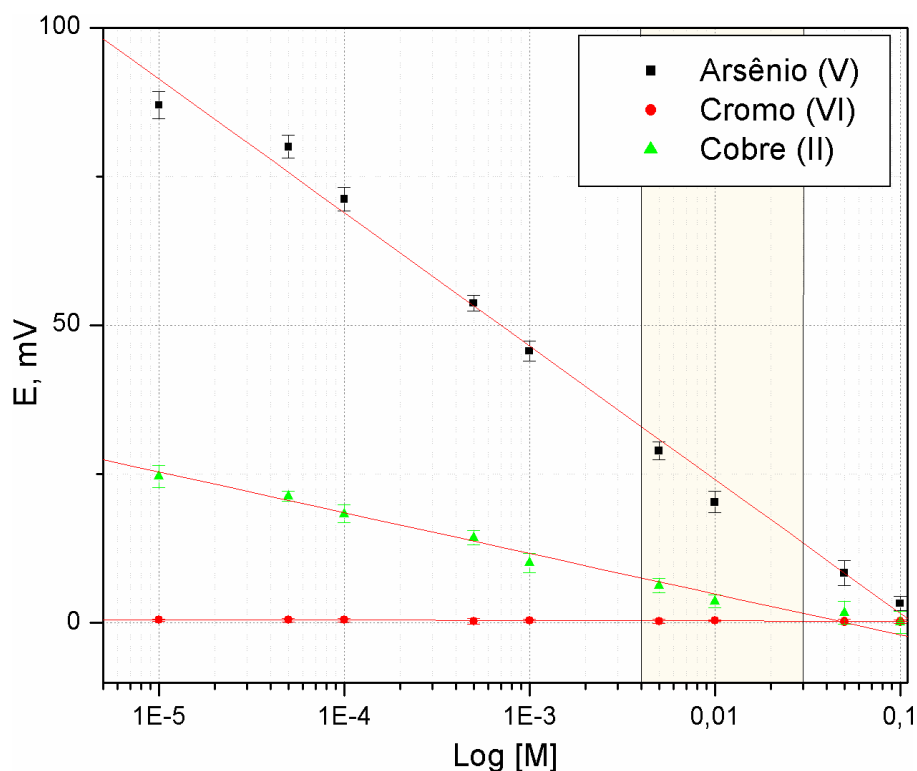


Figura 26: Faixa de concentrações de arsênio que permitem tempos de processo menores que três horas e maiores que duas horas. Os dados das curvas são encontrados na tabela 15.

Da mesma maneira obteve-se a faixa de trabalho para concentrações de cromo entre $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (correspondente a solução de teste 1), onde obteve-se a retenção de 0,580 g de cromo no bloco de 125 cm^3 , ou aproximadamente $4,640 \text{ kg/m}^3$ para 3 horas de tratamento sob pressão de $5,065 \times 10^5 \text{ Pa}$ (5 atm) e $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (correspondente a solução de teste 7), onde obteve-se a retenção de 0,578 g de cromo no bloco de 125 cm^3 , ou aproximadamente $4,624 \text{ kg/m}^3$ para 2 horas de tratamento sob pressão de $5,065 \times 10^5 \text{ Pa}$ (5 atm). Como no caso anterior, esta faixa será usada pelo programa de automação para regular automaticamente a concentração de cromo e, para ambos os tempos de tratamento, já inclui um pequeno excesso na quantidade de cromo retido. A figura 27, mostra a faixa de concentrações encontrada.

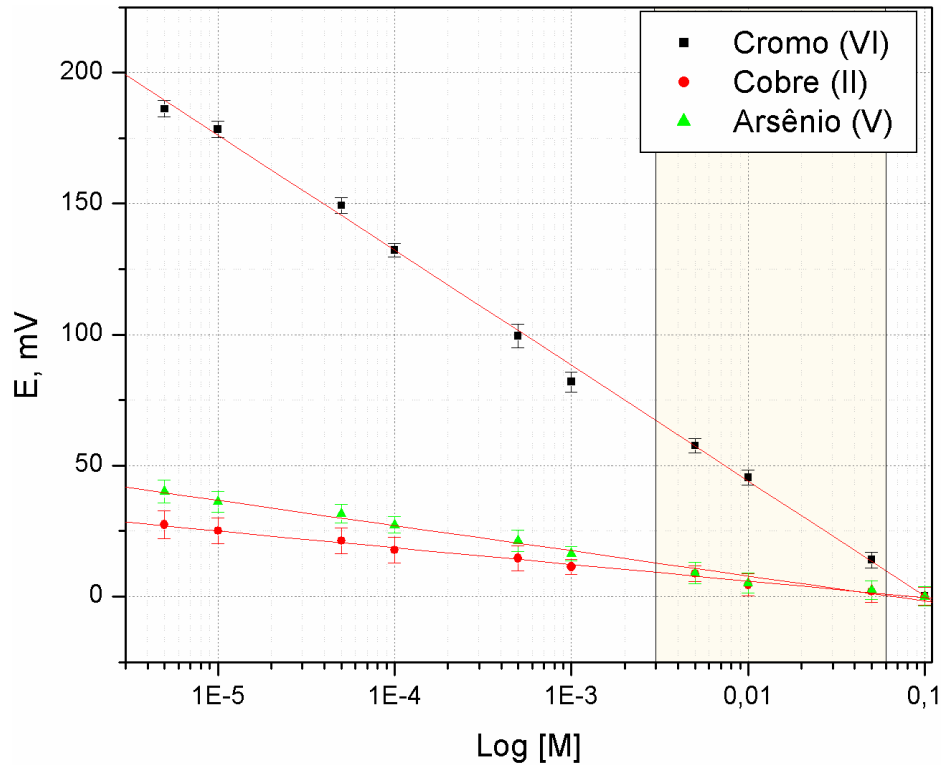


Figura 27: Faixa de concentrações de cromo que permitem tempos de processo menores que três horas e maiores que duas horas. Os dados das curvas são encontrados na tabela 16.

O mesmo procedimento foi seguido, obtendo-se a faixa de trabalho para concentrações de cobre entre $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (correspondente a solução de teste 2), onde obteve-se a retenção de 0,250 g de cobre no bloco de 125 cm^3 , ou aproximadamente $2,000 \text{ kg/m}^3$ para 3 horas de tratamento sob pressão de $5,065 \times 10^5 \text{ Pa}$ (5 atm) e $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (correspondente a solução de teste 7), onde obteve-se a retenção de 0,237 g de cobre no bloco de 125 cm^3 , ou aproximadamente $1,896 \text{ kg/m}^3$ para 2 horas de tratamento sob pressão de $5,065 \times 10^5 \text{ Pa}$ (5 atm). Como nos casos anteriores, esta faixa será usada pelo programa de automação para regular automaticamente a concentração de cobre e, para ambos os tempos de tratamento, já inclui um pequeno excesso na quantidade de cobre retido. A figura 28 mostra a faixa de concentrações encontrada.

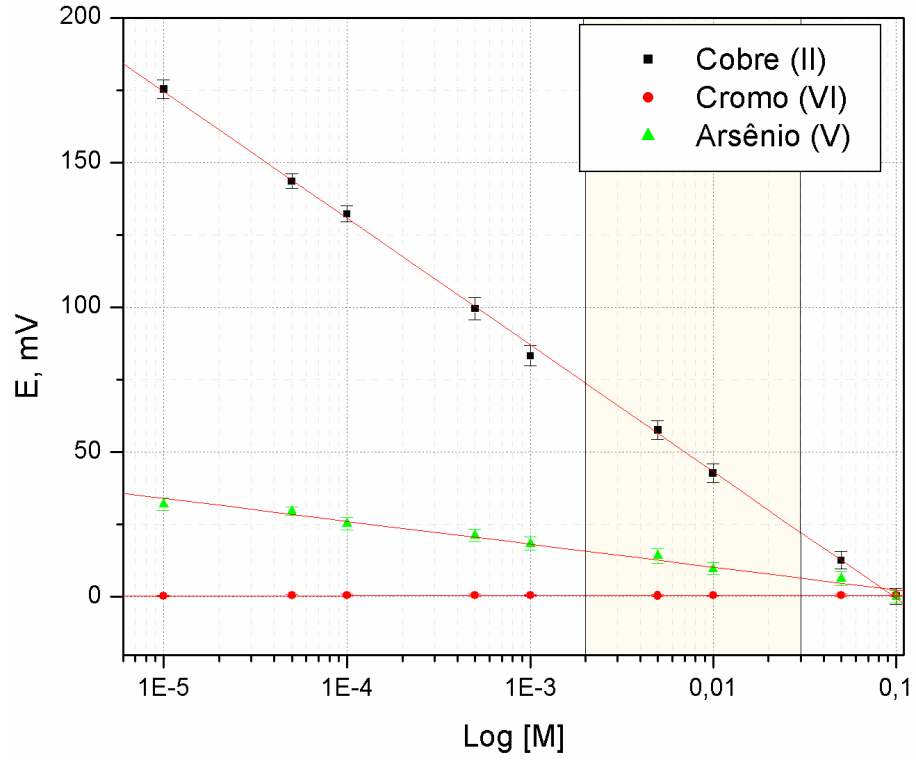


Figura 28: Faixa de concentrações de cobre que permitem tempos de processo menores que três horas e maiores que duas horas. Os dados das curvas são encontrados na tabela 14.

4 CONCLUSÃO

Foi possível perceber, através do estudo detalhado do tratamento de madeira, que este é um ótimo método para a diminuição do custo de construções de madeira, fazendo desta um produto capaz de competir, e com vantagens, com estruturas de concreto e aço. A técnica, se bem empregada, eleva a durabilidade da madeira para períodos superiores a 15 anos. Além disso, a baixa toxidez do CCA tipo C para animais de sangue quente e para plantas, suas características de baixa lixiviação, o fato de não aumentarem a inflamabilidade e a propriedade de permitir pintura e envernizamento da madeira, admite sua utilização nos mais diversos ambientes. Por essas razões, é obrigatório o uso de madeiras tratadas em todo território nacional para qualquer obra de interesse público, inclusive as do setor privado.

A grande dificuldade técnica enfrentada por empreendedores deste setor sempre esteve relacionada com a velocidade de análise do líquido de tratamento suficientemente alta para evitar a necessidade de emprego de grandes tanques de armazenamento de líquido. Esta dificuldade em alguns casos leva a danos no meio ambiente em ocasião de descartes ilegais de efluentes.

Foi possível mostrar a viabilidade do uso de um sistema simples baseado em potenciometria para correção automática da concentração dos princípios ativos na solução permitindo, portanto, a utilização de toda a matéria-prima de tratamento, diminuindo os custos de tratamento da madeira em até 30%, já que com o emprego do sistema são utilizadas matérias-primas mais baratas.

A placa de automação preparada durante o estudo, mostrou-se adequada para este fim e mostra-se muito versátil quanto a futuras aplicações dependendo, para isso, de modificações no *software*, que deve ser alterado para cada aplicação pretendida.

O *software* proposto para a utilização do protótipo mostrou-se bastante robusto, não havendo quedas de sistema quando se opera nos ambientes Windows e Dos. A simplicidade com que o *software* está estruturado permite a alteração de sua função com pequenas mudanças, desde que o usuário esteja familiarizado com as linguagens de programação Turbo Pascal 7.0 e Assembler (linguagem em nível baixo).

Conclui-se de forma geral que o sistema de automação aqui proposto é capaz de preencher as necessidades da indústria de tratamento de madeira com custos relativamente baixos, considerando os benefícios alcançados e comparando aos valores de sistemas de automação similares atualmente utilizados.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Aquarone, E.; Borzani, W.; Lima, U. A. *Tópicos de Microbiologia Industrial*, Edgard Blücher, 2ª Edição, 1975. pág. 70 – 79;
- 2 - Richardson, B. A. *Wood Preservation*, E & FN Spon, 2nd Edition, 1993;
- 3 - Rezende, J. L. P.; Nascimento, A. M. N.; Oliveira, A. D. *Análise Econômica da Preservação de Madeiras*, Universidade Federal de Viçosa – Imprensa Universitária, 1993;
- 4 - Burger, L. M.; Richfer, H. G. *Anatomia da Madeira*, Editora Nobel, 1991. págs 52 a 57;
- 5 - Farmer, R. H. *Chemistry in the utilization of wood* – Pergamon Press, Oxford, 1967;
- 6 - Stewart, C. M. *The formation and chemical composition of hard-woods*. Division of Forest Products, CSIRO Reprint N° 744. Melbourne, 1969;
- 7 - Amburgey, T. L. *Review of wood decay and its preservation*. Annotated bibliography on prevention and control of decay in wooden structure (including boats). Mississippi, USDA, FS, Southern Forest Experiment Station, 1971. Pags. 2-10;
- 8 - Aranha, J. P. *Deterioração das madeiras, em pátios e depósitos, por fungos e insetos*. Instituto de Engenharia, São Paulo, 1936, 24(125). Págs 75-84;
- 9 - Assarsson, A. *Some reactions during chip storage and how to control them*. Pulp Paper Magazine, 70(18) pags. 70-74;
- 10 - Apenitis, A.; Erdtman, H.; Leopold, B. *Studies on lignin. V. the decay of spruce wood by brown-rotting fungi*. Swenka Kem. Tidakr, 63, 1951. págs 195-207;
- 11 - Bailey, I.W.; Vestal, M. R. *The significance of certain wood-destroying fungi in the study of the enzymatic hydrolysis of cellulose*. J. Arnold Arboreum, 18 pags. 196-205;

- 12 - Boocock, D. *A note on house longhorn beetle *Hylotrupes bajulus* L. in Malta*. Londo, British Wood Preservating Association, 1974;
- 13 - Cavalcante, R. N. *Wood-attacking organisms in Brazil*. The International Research Group on Wood Preservation. Document IRG/WP/1168, 1982, pág 10;
- 14 - Cavalcante, R. N.; Lelis, A. T. *Organismos xilófagos de apodrecimento instalados pelo convênio IPT-IF em diversas regiões do Estado de São Paulo*. Preservação de Madeiras, São Paulo, 5(1), págs 29-50;
- 15 - Zabel, R. A. *Variation in preservative tolerance of wood-destroying fungi*. Forest Prod. Journal, Madison-Wis, 1987, 4: 166 a 169;
- 16 - _____. *Tolerance of some fungi to a water soluble preservative and its components*. Forest Prod. Journal, Madison-Wis, 11:20-22;
- 17 - Aragones, I.; Alliot, H.; Martin, D. et al. *Tratamiento y Conservacion de la Madera – Aula de Engenharia*. Editora I.I.C.E., Madrid, 1999, págs 79-83;
- 18 - Mainieri, C.; Chimelo, J. P. *Fichas de características das madeiras brasileiras*. IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1989;
- 19 - Wood preservation, second edition – Barry A. Richardson – Editora E&FN SPON, Inglaterra, 1993, págs 50-95;
- 20 - Richardson, B. A. *Wood Preservation*. E & F Spon, 2nd edition, 1993, págs.182-184;
- 21 - Coletânea de Legislação Ambiental Básica Federal, Chistianne Bernardo e Carla de Oliveira Reis Favoreto – Editora Lúmen Júris, Rio de Janeiro, 2001. pág 54;
- 22- www.inmetro.org.br;

23. Nernst, W.; Loeb, K.; *Z. Phys. Chem.* **1888**, 2, 948.
24. Nernst, W.; *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1897**, 30, 1547.
25. Cremer, M.; *Z. Biol.* **1906**, 47, 562.
26. Haber, F.; Klemensiewicz, Z.; *Z. Phys. Chem.* **1909**, 67, 385.
27. Eisenman, G.; Ruskin, D. C.; Casby, J. H.; *Science* **1957**, 126, 831.
28. Nikolski, B. P.; Schultz, M. M.; *Zh. Fiz. Khim.* **1962**, 36, 704.
29. Ross, J. W.; Belgian Patent 668, 409, 1966. *Chem. Abstr.* **1966**, 65, 5032a.
30. Frant, M.; Ross, J. W.; *Science* **1966**, 154, 1553.
31. Ross, J. W.; *Science* **1967**, 156, 1378.
32. Stefanec, Z.; Simon, W.; *Chimia* **1966**, 20, 436.
33. Stefanec, Z.; Simon, W.; *Microchem. J.* **1967**, 12, 125.
34. Moody, G. J.; Oke, R. B.; Thomas, J. D. R.; *Analyst* **1970**, 95, 910.
35. Clark, L. C.; Lyons, C.; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1962**, 102, 29.
36. Bergveld, P.; *IEEE T. Bio-Med Eng.* **1970**, BM 17, 70.
37. Janata, J.; *Analyst* **1994**, 119, 2275.
38. Thomas, J. D. R.; *Analyst* **1994**, 119, 203.
39. Frant, M. S.; *Analyst* **1994**, 119, 2293.

40. Frant, M. S.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 159.
41. Pungor, E.; *Fres. J. Anal. Chem.* **1997**, *357*, 184.
42. Stock, J. T.; Orna, M. V.; *Electrochemistry, Past and Present*, American Chemical Society, Washington, DC, 1989. Cheng, K. L.; *pH Glass Electrode and Its Mechanism*, Chapter 20, pp. 286.
43. Astrup, P.; Severinghaus, J. W.; *The History of Blood Bases, Acids and Bases*, Mungsgaard Int.: Copenhagen, 1986.
44. Donnan, F. G.; *Z. Elektrochem.* **1911**, *17*, 572.
45. Horovitz, K.; *Z. Physik.* **1923**, *15*, 369.
46. Nikolski, B. P.; *Acta Physicochim USSR* **1937**, *7*, 797.
47. Teorell, T.; *Proc. Soc. Exp. Bio. Med.* **1935**, *33*, 282.
48. Meyer, K. H.; Sievers, J. F.; *Helv. Chim. Acta* **1936**, *19*, 649, 665, 987.
49. Pungor, E.; Tóth, K.; *Analyst* **1970**, *95*, 625.
50. Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.; *Modern Electrochemistry - An Introduction to an Interdisciplinary Area*, Plenum Press, New York, 3rd, Vol. 1 and 2, 1977.
51. Buck, R. P.; *Hung Sci. Instrum.* **1980**, *49*, 7.
52. Giolito, I.; *Métodos Eletrométricos e Eletroanalíticos - Fundamentos e Aplicações*, Multitec, São Paulo, 2ª edição, 1980.
53. Haugaard, G.; *J. Phys. Chem.* **1941**, *45*, 148.

54. Schwabe, K.; Dahms, H.; *Z. Elektrochem.* **1961**, *65*, 518.
55. Eisenman, G.; *Biophys. J.* **1962**, *2*, 259.
56. Lengyel, B. V.; Physik, S.; *Chem. Abt. A* **1931**, *153*, 425.
57. Horváth, V.; Horvai, G.; Pungor, E.; *Fres. J. Anal. Chem.* **1993**, *346*, 569.
58. Pungor, E.; *Microchem. J.* **1997**, *57*, 251.
59. Pungor, E.; *Fres. J. Anal. Chem.* **1997**, *357*, 184.
60. Pungor, E.; *Talanta* **1997**, *44*, 1505.
61. Pungor, E.; *Anal. Sc.* **1998**, *14*, 249.
62. Pungor, E.; *Pure & Appl. Chem.* **1992**, *64*, 503.
63. Cheng, K. L.; Chang, H.; *Mikrochim. Acta* **1985**, *I*, 95.
64. Gonçalves, M. L. S. S.; *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa*, Fundação Calouste-Gulbenkian, Lisboa, 1983.
65. Umezawa, Y.; Umezawa, K.; Sato, H.; *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67*, 507.
66. Gadzekpo, V. P. Y.; Christian, G. D.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *164*, 279.
67. Tse, Y.; Janda, P.; Lever, A. B. P.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 384.
68. Li, J.; Pang, X.; Yu, R.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *297*, 437.
69. Li, J.; Shen, G.; Yu, R.; *Analyst* **1995**, *120*, 2259.

70. Li, J.; Hu, M.; Yu, R.; *Sensors Actuators B* **1996**, *30*, 65.
71. Fernandes, J. C. B.; Kubota, L. T.; Neto, G. O.; *Electroanalysis* **1999**, *11*, 475.
72. Fernandes, J. C. B.; Rover, L.; Kubota, L. T.; Neto, G. O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 182.
73. Rover, L.; Fernandes, J. C. B.; Neto, G. O.; Kubota, L. T.; *J. Eletroanal. Chem.* **2000**, *481*, 34.
74. Knoll, M.; Cammann, K.; Dumschat, C.; Eshold, J.; Sundermeier, C.; *Sensors Actuators B* **1994**, *21*, 71.
75. Dumschat, C.; Borchardt, M.; Diekmann, C.; Cammann, K.; Knoll, M.; *Sensors Actuators B* **1995**, *24-25*, 279.
76. Borchardt, M.; Dumschat, C.; Cammann, K.; Knoll, M.; *Sensors Actuators B* **1995**, *24-25*, 721.
77. Lynch, A.; Diamond, D.; Lemoine, P.; McLaughlin, J.; Leader, M.; *Electroanalysis* **1998**, *10*, 1096.
78. Parczewski, A.; Madej, A.; *Chem. Anal.* **1982**, *27*, 133.
79. Diamond, D.; Forster, R. J.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *276*, 75.
80. Kane, P.; Diamond, D.; *Talanta* **1997**, *44*, 1847.
81. Bakker, E.; Meruva, R. K.; Pretsch, E.; Meyerhoff, M. E.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3021.
82. Bakker, E.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1061.
83. Nägele, M.; Bakker, E.; Pretsch, E.; *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1041.

84. Karpfen, F. M.; Randles, J. E. B.; *Trans. Faraday Soc.* **1953**, *49*, 823.

85. Zhang, W.; Fakler, A.; Demuth, C.; Spichiger, U. E.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *375*, 211.

86. Deyhimi, F.; *Talanta* **1999**, *50*, 1129.

87 - Schneider, N. S. H. – Fundamentos da Potenciometria, Edição do Autor, 2000;

88 - Evans, A. – Potentiometry and Ion Selective Electrodes. Analytical Chemistry by Open Learning, London, 1991: 157-165;

89 - Maj, S. P. *The use of Computers for Laboratory Automation*, Royal Society of Chemistry, 1993, págs 12-14;

90 - Skoog, D. A.; Holler, F.J.; Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. BOOKMAN, 5ª Edição, págs 37-73;

91 - Tompkins, W. J.; Webster, J. G. *Interfacing Sensors to the IBM/PC*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988. pags 59-105;

6 APÊNDICE

DRIVER DA PLACA DE AQUISIÇÃO (Escrito em C++)

```
board_default()
{
    int indx;

    switch
    {
        case 1:
            baseI=0x220;
            ad_range_no=1;
            da_range_no=2;
            ad_range=0;
            da_range=0;
            ad_no=8;
            da_no=1;
            di_no=16;
            do_no=16;
            irqI=0;
            break;

        case 2:
            baseI=0x300;
            ad_range_no=9;
            da_range_no=1;
            ad_range=0;
            da_range=0;
            ad_no=16;
            da_no=2;
            di_no=16;
            do_no=16;
            irqI=0;
            break;

        case 3:
            baseI=0x220;
            ad_range_no=4;
            da_range_no=1;
            ad_range=1;
            da_range=0;
            ad_no=16;
            da_no=2;
            di_no=16;
            do_no=16;
            irqI=0;
            break;
```

```
case 4:
    baseI=0x220;
    ad_range_no=5;
    da_range_no=2;
    ad_range=0;
    da_range=0;
    ad_no=16;
    da_no=2;
    di_no=16;
    do_no=16;
    irqI=0;
    break;
case 5:
    baseI=0x220;
    ad_range_no=4;
    da_range_no=0;
    ad_range=0;
    da_range=0;
    ad_no=32;
    da_no=0;
    di_no=0;
    do_no=0;
    irqI=0;
    break;
case 6:
    baseI=0x300;
    ad_range_no=9;
    da_range_no=2;
    ad_range=0;
    da_range=0;
    ad_no=16;
    da_no=2;
    di_no=16;
    do_no=16;
    irqI=0;
    break;
case 7:
    baseI=0x300;
    ad_range_no=9;
    da_range_no=2;
    ad_range=0;
    da_range=0;
    ad_no=16;
    da_no=1;
    di_no=16;
    do_no=16;
    irqI=0;
    break;
```

case 8:

```
baseI=0x300;
ad_range_no=12;
da_range_no=2;
ad_range=0;
da_range=0;
ad_no=16;
da_no=1;
di_no=16;
do_no=16;
irqI=0;
for (indx=0;indx<ad_no;indx++) mvc_f[indx]=OFF;
break;
```

case 9:

```
baseI=0x300;
ad_range_no=4;
da_range_no=2;
ad_range=0;
da_range=0;
ad_no=16;
da_no=1;
di_no=16;
do_no=16;
irqI=0;
break;
```

case 10:

```
baseI=0x2a0;
ad_range_no=0;
da_range_no=0;
ad_range=0;
da_range=0;
ad_no=0;
da_no=0;
di_no=32;
do_no=32;
irqI=0;
break;
```

case 11:

```
baseI=0x300;
ad_range_no=0;
da_range_no=0;
ad_range=0;
da_range=0;
ad_no=0;
da_no=0;
di_no=32;
do_no=0;
```

```
    irqI=7;  
    break;
```

case 12:

```
    baseI=0x300;  
    ad_range_no=0;  
    da_range_no=0;  
    ad_range=0;  
    da_range=0;  
    ad_no=0;  
    da_no=0;  
    di_no=24;  
    do_no=0;  
    irqI=7;  
    break;
```

case 13:

```
    baseI=0x2a0;  
    ad_range_no=0;  
    da_range_no=0;  
    ad_range=0;  
    da_range=0;  
    ad_no=0;  
    da_no=0;  
    di_no=8;  
    do_no=8;  
    irqI=0;  
    break;
```

case 14:

```
    baseI=0x2c0;  
    ad_range_no=0;  
    da_range_no=5;  
    ad_range=0;  
    da_range=0;  
    ad_no=0;  
    da_no=6;  
    di_no=16;  
    do_no=16;  
    irqI=0;  
    break;
```

case 15:

```
    baseI=0x2c0;  
    ad_range_no=0;  
    da_range_no=4;  
    ad_range=0;  
    da_range=0;  
    ad_no=0;  
    da_no=12;
```

```

        di_no=16;
        do_no=16;
        irqI=0;
        break;

    case 16:
        baseI=0x2c0;
        ad_range_no=0;
        da_range_no=6;
        ad_range=0;
        da_range=0;
        ad_no=0;
        da_no=2;
        di_no=0;
        do_no=0;
        irqI=0;
        break;

    case 17:
        hide_panel();
        hold860(ON);
        baseI=0x230;
        ad_range_no=8;
        da_range_no=4;
        ad_range=1;
        da_range=0;
        ad_no=1;
        da_no=0;
        di_no=0;
        do_no=16;
        irqI=0;
        outputb(baseI+0,0x45);
        break;
}
for (indx=0;indx<ad_no;indx++) ad_gain[indx]=ad_range;
}

/* A/D init. */
init_AD()
{
    int indx;
    int dig;

    switch (boardI)
    {
        case 1:
        case 1PG:
            outputb(baseI+11,0x01);    /* enable software trigger */
            break;

```

```

case 2:
    break;
case 3:
    outportb(baseI+9,0);    /* enable software trigger */
    break;
case 4:
    for (indx=0;indx<ad_no;indx++)
    {
        dig=(indx<<4)+indx;
        outportb(baseI+2,dig);
        outportb(baseI+1,ad_gain[indx]);
    }
    outportb(baseI+9,0);    /* enable software trigger */
    break;
case 5:
    for (indx=0;indx<ad_no;indx++)
    {
        dig=(indx<<4)+indx;
        outportb(baseI+2,dig);
        outportb(baseI+1,ad_gain[indx]);
    }
    outportb(baseI+9,0);    /* enable software trigger */
    break;
case 6:
    for (indx=0;indx<ad_no;indx++)
    {
        dig=(indx<<4)+indx;
        outportb(baseI+2,dig);
        outportb(baseI+1,ad_gain[indx]);
    }
    outportb(baseI+9,0);    /* enable software trigger */
    break;
case 7:
    for (indx=0;indx<ad_no;indx++)
    {
        dig=(indx<<4)+indx;
        outportb(baseI+2,dig);
        outportb(baseI+1,ad_gain[indx]);
    }
    outportb(baseI+9,0);    /* enable software trigger */
    break;
case 8:
    dig=ad_range%4;        /* voltage range setting */
    dig<<=2;
    dig|=(inportb(baseI+3)&0xf3);

```

```

        if (ad_gain[0]>3) dig|=0x80; /* enable AC mode */
        else dig&=0x7f;          /* enable DC mode */
        dig|=0x41;              /* normal mode, 5 reading/sec */
        outportb(baseI+0,dig);
        delay(10);
        outport(baseI+1,1);
        break;
    default:
        break;
}
for (indx=0;indx<16;indx++) ad_value[indx]=0;
}

/* D/A init. */
init_DA()
{
    int indx;
    int daouth;
    int daoutl;
    float val;
    int dig;

    switch (boardI)
    {
        case 1:
        case 2:
        case 3:
        case 4:
        case 5:
            outportb(baseI+4,0);
            outportb(baseI+5,0);
            outportb(baseI+6,0);
            outportb(baseI+7,0);
            break;
        case 1:
        case 2:
        case 3:
            outportb(baseI+4,0);
            outportb(baseI+5,0);
            break;
        case 4:
            for (indx=0;indx<da_no;indx++)
            {
                if ((da_gain[indx]==2)||(da_gain[indx]==3))
                {
                    daouth=0x08;
                    daoutl=0x00;
                }
                else
                {

```



```

        daouth=0;
        daoutl=0;
    }
    outportb(baseI+indx*2,daouth);
    outportb(baseI+indx*2+1,daoutl);
}
break;

case 5:
    for (indx=0;indx<da_no;indx++)
    {
        if (da_gain[indx]==3)
        {
            daouth=0x08;
            daoutl=0x00;
        }
        else
        {
            daouth=0;
            daoutl=0;
        }
        outportb(baseI+indx*2,daouth);
        outportb(baseI+indx*2+1,daoutl);
    }
    break;

case 6:
    for (indx=0;indx<da_no;indx++)
    {
        if ((da_gain[indx]==2)||(da_gain[indx]==3))
        {
            daouth=0x08;
            daoutl=0x00;
        }
        else
        {
            daouth=0;
            daoutl=0;
        }
        outportb(baseI+indx*2,daouth);
        outportb(baseI+indx*2+1,daoutl);
    }
    break;

case 7:
    dig=da_range;
    dig<<=4;
    dig|=(inportb(baseI+3)&0xcf);
    outportb(baseI+0,dig);

```

```

        break;
    default:
        break;
    }
    for (indx=0;indx<da_no;indx++) da_gain[indx]=da_range;
    if (((boardI==1boardI==2))&&(da_range==4)) val=4;
    else val=0;
    for (indx=0;indx<da_no;indx++) da_value[indx]=val;
    dach=0;
}

/* D/I init. */
init_DI()
{
    int indx;
    int int_mask;

    switch (boardI) {
    case 4:
    case 5:
        disable();
        inportb(baseI+6);
        outputb(baseI+6,0x80);
        outputb(baseI+0,0x00);
        outputb(baseI+1,0x00);
        outputb(baseI+2,0x00);
        outputb(baseI+3,0x00);
        outputb(baseI+6,0x00);
        outputb(baseI+0,0xff);
        outputb(baseI+1,0xff);
        outputb(baseI+2,0xff);
        outputb(baseI+3,0xff);
        outputb(baseI+7,0x00);
        outputb(baseI+6,irqI);
        for (indx=0;indx<di_no;indx++) di_value[indx]='0';
        for (indx=0;indx<di_no;indx++) int_value[indx]=' ';
        setvect(old_irqI+8,old_handler);
        old_irqI=irqI;
        old_handler=getvect(irqI+8);
        setvect(irqI+8,&int_di);
        int_mask=(inportb(0x21)&~(0x01<<irqI))&0xff;
        outputb(0x21,int_mask);
        enable();
        break;

    case 1:
    case 2:
    case 3:
    case 6:
    case 7:

```

```

    case 8:
    case 9:
    case 10:
    case 11:
    case 12:
    case 13:
    case 14:
    case 15:
        for (indx=0;indx<di_no;indx++) di_value[indx]='0';
        break;
    }
}

init_INT()
{
    disable();
    old_handler=getvect(irqI+8);
    old_irqI=irqI;
    enable();
}

void interrupt int_di(void)
{
    outportb(baseI+7,0x00);
    outportb(baseI+6,irqI|0x80);
    int_status[0]=inportb(baseI+0);
    int_status[1]=inportb(baseI+1);
    int_status[2]=inportb(baseI+2);
    int_status[3]=inportb(baseI+3);
    iflag=ON;
    outportb(0x20,0x20);
}

/* D/O init. */
init_DO()
{
    int indx;

    switch (boardI)
    {
        case 1:
        case 2:
        case 3:
            outportb(baseI+13,0);
            outportb(baseI+14,0);
            break;

        case 4:
        case 5:
        case 6:

```

```

case 7:
case 8:
    outportb(baseI+3,0);
    outportb(baseI+11,0);
    break;

case 9:
    outportb(baseI+0,0);
    outportb(baseI+1,0);
    outportb(baseI+2,0);
    outportb(baseI+3,0);
    break;

case 10:
    outportb(baseI+0,0);
    break;

case 11:
    outportb(baseI+12,0);
    outportb(baseI+13,0);
    break;

case 12:
    outportb(baseI+24,0);
    outportb(baseI+25,0);
    break;

case 13:
    outportb(baseI+2,0);
    outportb(baseI+3,0);
    break;

default:
    break;
}
for (indx=0;indx<do_no;indx++) do_value[indx]='0';
doch=0;
}

/* read A/D data with program trigger */
int read_AD()
{
    struct ad_feature
    {
        float lo;
        float hi;
    } ad_f[TOTALCARD][15]={
    {{-5,+5}},
    {{-5,+5},{-2.5,+2.5},{-1,+1},{-0.5,+0.5},{0,10},{0,5},{0,2},{0,1},{-10,+10}},
    {{-10,+10},{-5,+5},{-2,+2},{-1,+1}},

```

```

{{-5,+5},{-2.5,+2.5},{-1.25,+1.25},{-0.625,+0.625}},
{{-5,+5},{-2.5,+2.5},{-1,+1},{-0.5,+0.5},{-0,10},{0,5},{0,2},{0,1},{-10,+10}},
{{-5,+5},{-2.5,+2.5},{-1.25,+1.25},{-0.625,+0.625},{0,10},{0,5},{0,2.5},{0,1.25},{-
10,+10}},
{{-5,+5},{-0.5,+0.5},{-0.05,+0.05},{-0.005,+0.005},{0,10},{0,1},{0,0.1},{0,0.01},{-
10,+10},{-1,+1},{-0.1,+0.1},{-0.01,+0.01}},
{{-5,+5},{-2.5,+2.5},{-1.25,+1.25},{-0.625,+0.625}},
{{-5,+5},{-2.5,+2.5},{-1.25,+1.25},{-0.625,+0.625},{-0.3125,+0.3125}},
{{0,0}},
{{0,0}},
{{0,0}},
{{0,0}},
{{0,0}},
{{0,0}},
{{-200,200},{-20,20},{-2,2},{-0.2,0.2},{0,200},{0,20},{0,2},{0,0.2}},
};
int indx,indx_32;
unsigned int adhigh;
unsigned int adlow;
int timent;
int chno;
float cal;
unsigned int status;
int ad_g;
int dig;

for (indx=0;indx<ad_no;indx++)
{
    timent=0;
    switch (boardI)
    {
        case 1:
        case 2:
            outputb(baseI+10,indx);
            outputb(baseI+12,0);
            do
            {
                adhigh=inportb(baseI+5);
                if (++timent>=TIMEOVER) return(FAIL);
            }
            while ((adhigh&0x10)!=0);
            adlow=inportb(baseI+4);
            outputb(baseI+12,0);
            do
            {
                adhigh=inportb(baseI+5);
                if (++timent>=TIMEOVER) return(FAIL);
            }
            while ((adhigh&0x10)!=0);
            adlow=inportb(baseI+4);
    }
}

```

```

    ad_value[indx]=(adhigh<<8)+adlow;
    if (vc_f==ON) {
        ad_g=ad_gain[indx];
        cal=ad_f[boardI][ad_g].hi-ad_f[boardI][ad_g].lo;
        ad_value[indx]=(cal*ad_value[indx])/256+ad_f[boardI][ad_g].lo;
    }
    break;
case 3:

    outportb(baseI+10,indx);
    outportb(baseI+9,ad_gain[indx]);
    delay(1);
    outportb(baseI+12,0
    delay(1);
    do
    {
        adhigh=inportb(baseI+5);
        if (++timcnt>=TIMEOVER) return(FAIL);
    }
    while ((adhigh&0x10)!=0);
    adlow=inportb(baseI+4);
    outportb(baseI+12,0);
    delay(1);
    do
    {
        adhigh=inportb(baseI+5);
        if (++timcnt>=TIMEOVER) return(FAIL);
    }
    while ((adhigh&0x10)!=0);
    adhigh=adhigh&0x0f;
    adlow=inportb(baseI+4);
    ad_value[indx]=(adhigh<<8)+adlow;
    if (vc_f==ON) {
        ad_g=ad_gain[indx];
        cal=ad_f[boardI][ad_g].hi-ad_f[boardI][ad_g].lo;
        ad_value[indx]=(cal*ad_value[indx])/256+ad_f[boardI][ad_g].lo;
    }
    break;

case 4:
case 5:
case 6:
case 7:
case 8:
    outportb(baseI+2,indx);
    delay(1);
    outportb(baseI+0,1);
    do
    {

```

```

    status=inportb(baseI+8);
    if (++timcnt>=TIMEOVER) return(FAIL+1);
}
while ((status&0x80)==0x80);
adlow=inportb(baseI+0);
delay(1);
adhigh=inportb(baseI+1);
if ((adlow&0x0f)!=indx) return(FAIL+2);
ad_value[indx]=(adhigh<<4)+(adlow>>4);
if (vc_f==ON) {
    if (mvc_f[indx]==OFF){
        ad_g=ad_gain[indx];
        cal=ad_f[boardI][ad_g].hi-ad_f[boardI][ad_g].lo;
        ad_value[indx]=(cal*ad_value[indx])/256+ad_f[boardI][ad_g].lo;
    }
    else {
        ad_g=ad_gain[indx];
        cal=ad_f[boardI][ad_g].hi-ad_f[boardI][ad_g].lo;
        ad_value[indx]=(cal*ad_value[indx])/256+ad_f[boardI][ad_g].lo;
        ad_value[indx]=ad_value[indx]*1000;
    }
}
}
break;

```

case 9:

```

    outportb(baseI+10,indx);
    outportb(baseI+9,ad_gain[indx]);
    delay(1);
    outportb(baseI+12,0);
    delay(1);
    do
    {
        adhigh=inportb(baseI+5);
        if (++timcnt>=TIMEOVER) return(FAIL);
    }
    while ((adhigh&0x10)!=0);
    adlow=inportb(baseI+4);
    outportb(baseI+12,0);
delay(1);
do
{
    adhigh=inportb(baseI+5);
    if (++timcnt>=TIMEOVER) return(FAIL);
}
while ((adhigh&0x10)!=0);
adlow=inportb(baseI+4);
ad_value[indx]=(adhigh<<8)+adlow;
if (vc_f==ON) {
    ad_g=ad_gain[indx];
    cal=ad_f[boardI][ad_g].hi-ad_f[boardI][ad_g].lo;

```

```

        ad_value[indx]=(cal*ad_value[indx])/256+ad_f[boardI][ad_g].lo;
    }
    break;

case 10:
    do
    {
        dig=inportb(baseI+2);
        if (++timcnt>=TIMEOVER*3) return(FAIL);
    }
    while ((dig&0x08)!=0x08);
    adlow=inportb(baseI+0);
    delay(2);
    adhigh=inportb(baseI+1);
    ad_value[0]=(float)(adhigh*256.0+adlow*1.0)-10001;
    if (vc_f==ON) {
        if ((dig&0x01)!=0x01) ad_value[0]*=-1;
        switch (ad_range%4) {
            case 0:
                ad_value[indx]/=100.0;
                break;
            case 1:
                ad_value[indx]/=1000.0;
                break;
            case 2:
                ad_value[indx]/=10000.0;
                break;
            case 3:
                ad_value[indx]/=100.0;
                break;
            default:
                break;
        }
    }
    outportb(baseI+1,1);
    break;
default:
    return(FAIL);
}
}
return(OK);
}

/* output D/A data */
write_DA(chno)
int chno;
{
    struct da_feature
    {
        int lo;

```



```

        int hi;
        } da_f[TOTALCARD][6]={
    {{0,+5},{0,+10}},
    {{0,+5}},
    {{0,+5}},
    {{0,0}},
    {{0,+5},{0,+10}},
    {{0,+5},{0,+10}},
    {{0,+5},{0,+10}},
    {{0,+5},{0,+10}},
    {{0,+5},{0,+10}},
    {{0,+5},{0,+10}},
    {{0,0}},
    {{0,0}},
    {{0,0}},
    {{0,0}},
    {{0,5},{0,10},{-5,+5},{-10,+10},{4,20}},
    {{0,5},{0,10},{-5,+5},{4,20}},
    {{0,5},{0,10},{-5,+5},{-10,+10},{4,20},{0,20}},
    {{1,1},{1,1},{1,1},{1,1}},
};
    unsigned int dahigh;
    unsigned int dalow;
    int da_g;
    double da_out;
    double cal;

    da_g=da_gain[chno];
    if (fabs(da_value[chno]-0.0)<0.0099) da_value[chno]=0.0;
    da_out=da_value[chno];
    if (da_value[chno]<=da_f[boardI][da_g].lo)
        da_out=da_value[chno]=da_f[boardI][da_g].lo;
    if (da_value[chno]>=da_f[boardI][da_g].hi) {
        da_value[chno]=da_f[boardI][da_g].hi;
        da_out=da_value[chno]=da_f[boardI][da_g].hi;
        da_out-=(((da_f[boardI][da_g].hi-da_f[boardI][da_g].lo)*1.0)/256);
    }
    cal=256/((da_f[boardI][da_g].hi-da_f[boardI][da_g].lo)*1.0);
    cal*=(da_out-da_f[boardI][da_g].lo);

    switch (boardI)
    {
    case 1:
    case 2:
    case 3:
        dahigh=cal/256;
        dalow=cal;
        dalow%=256;
        outportb(baseI+4+chno*2,dalow);
        outportb(baseI+5+chno*2,dahigh);
        break;

```

```

case 4:
case 5:
case 6:
case 7:
case 8:
    dahigh=cal;
    dahigh<<=4;
    dalow=dahigh%256;
    dahigh/=256;
    outportb(baseI+4+chno*2,dalow);
    outportb(baseI+5+chno*2,dahigh);
    break;

case 9:
case 10:
case 11:
    dahigh=cal/256;
    dalow=cal;
    dalow%=256;
    outportb(baseI+chno*2,dahigh);
    outportb(baseI+1+chno*2,dalow);
    break;
default:
    break;
}
}

/* read D/I status */
read_DI()
{
    int indx;
    unsigned int di_byte[5];
    int bitcnt;
    int byteno;
    int bitno;

    switch (boardI)
    {
        case 1:
        case 2:
        case 3:
            di_byte[0]=inportb(baseI+6);
            di_byte[1]=inportb(baseI+7);
            break;

        case 4:
        case 5:
        case 6:
        case 7:

```

```

case 8:
    di_byte[0]=inportb(baseI+3);
    di_byte[1]=inportb(baseI+11);
    break;
case 9:
    di_byte[0]=inportb(baseI);
    di_byte[1]=inportb(baseI+1);
    di_byte[2]=inportb(baseI+2);
    di_byte[3]=inportb(baseI+3);
    break;

case 10:
case 11:
    disable();
    outportb(baseI+6,irqI&0x7f);
    di_byte[0]=inportb(baseI+0);
    di_byte[1]=inportb(baseI+1);
    di_byte[2]=inportb(baseI+2);
    di_byte[3]=inportb(baseI+3);
    enable();
    break;

case 12:
    di_byte[0]=inportb(baseI+1);
    break;
case 13:
    di_byte[0]=inportb(baseI+15);
    di_byte[1]=inportb(baseI+14);
    break;
case 14:
    di_byte[0]=inportb(baseI+1);
    di_byte[1]=inportb(baseI);
    break;
default:
    break;
}
for (indx=0;indx<di_no;indx++)
{
    byteno=indx/8;
    bitno=indx%8;
    bitcnt=1;
    bitcnt<<=bitno;
    if ((di_byte[byteno]&bitcnt)==0) di_value[indx]='0';
    else di_value[indx]='1';
}
}

/* output D/O data */
write_DO()
{

```

```

int indx;
unsigned int do_byte[5];
int bitcnt;
int byteno;
int bitno;

for (indx=0;indx<do_no;indx++)
{
    bitcnt=1;
    byteno=indx/8;
    bitno=indx%8;
    bitcnt<=<=bitno;
    if (do_value[indx]=='0')
    {
        bitcnt=~bitcnt;
        do_byte[byteno]&=bitcnt;
    }
    else
        do_byte[byteno]=bitcnt;
}

switch (boardI)
{
    case 1:
    case 2:
    case 5:
        outportb(baseI+13,do_byte[0]);
        outportb(baseI+14,do_byte[1]);
        break;

    case 3:
    case 4:
    case 6:
    case 7:
    case 8:
        outportb(baseI+3,do_byte[0]);
        outportb(baseI+11,do_byte[1]);
        break;
    case 9:
        outportb(baseI,do_byte[0]);
        outportb(baseI+1,do_byte[1]);
        outportb(baseI+2,do_byte[2]);
        outportb(baseI+3,do_byte[3]);
        break;

    case 10:
        outportb(baseI,do_byte[0]);
        break;

    case 11:

```

```

    outportb(baseI+13,do_byte[0]);
    outportb(baseI+12,do_byte[1]);
    break;

case 12:
    outportb(baseI+25,do_byte[0]);
    outportb(baseI+24,do_byte[1]);

case 13:
    outportb(baseI+2,do_byte[0]);
    outportb(baseI+3,do_byte[1]);
    break;

default:
    break;
}
}
hold860(on_off)
int on_off;
{
FILE *dvm;
if ((dvm=fopen("$DVM","r+"))!=NULL) {
    if (on_off==ON) fprintf(dvm,"CLOSE\n");
    else fprintf(dvm,"OPEN\n");
    fflush(dvm);
    fclose(dvm);
}
}
hide_panel()
{
FILE *dvm;
if ((dvm=fopen("$DVM","r+"))!=NULL) {
    fprintf(dvm,"HIDE\n");
    fflush(dvm);
    fclose(dvm);
}
}
}

```

```
UNIT MenuUnit;
```

```
Interface
```

```
USES CRT;
```

```
CONST MaxMsgLen = 32;
```

```
TYPE
```

```
  MessageString = String[MaxMsgLen];
```

```
  EntryPoint = ^EntryType;
```

```
  EntryType = Object
```

```
    Prev, Next      : EntryPoint;
```

```
    XCor, YCor, ChoiceNo: Integer;
```

```
    Message         : MessageString;
```

```
    Constructor Init(ipr, inx: EntryPoint;
```

```
                    ix, iy, ic: Integer; im: MessageString);
```

```
    Procedure Draw(Selected: Boolean);
```

```
    Function GetChoice: Integer;
```

```
  END;
```

```
BBMenu = Object
```

```
  XCor, YCor, Wid, Choices: Integer;
```

```
  FirstEntry, CurEntry  : EntryPoint;
```

```
  Constructor Init(ix, iy, iw: Integer);
```

```
  Destructor Done;
```

```
  Procedure AddPrompt(im: MessageString);
```

```
  Procedure Draw;
```

```
  Function GetChoice: Integer;
```

```
END;
```

```
IMPLEMENTATION
```

```
Constructor BBMenu.Init(ix, iy, iw: Integer);
```

```
BEGIN
```

```
  XCor:= ix;
```

```
  YCor:= iy;
```

```
  Wid:= iw;
```

```
  IF Wid > MaxMsgLen THEN Wid:= MaxMsgLen;
```

```
  IF XCor + Wid > 80 THEN Wid:= 80 - XCor;
```

```
  FirstEntry:= NIL;
```

```
  Choices:= 0;
```

```
END;
```

```
Destructor BBMenu.Done;
```

```
BEGIN
```

```
  IF FirstEntry <> NIL THEN
```

```
  BEGIN
```

```
    FirstEntry^.Prev^.Next:= NIL;
```

```
  REPEAT
```

```
    CurEntry:= FirstEntry;
```

```
    FirstEntry:= FirstEntry^.Next;
```

```

    Dispose(CurEntry);
    UNTIL FirstEntry = NIL;
END;
END;

Procedure BBMenu.AddPrompt(im: MessageString);
VAR EP: EntryPoint;
BEGIN
    INC(Choices);
    FillChar(im[Length(im) + 1], Wid - Length(im), ' ');
    Im[0]:= Char(Wid);
    IF FirstEntry = NIL THEN
        BEGIN
            FirstEntry:= NEW(EntryPoint, INIT(NIL,
                NIL, XCor, YCor + Choices - 1,
                Choices, im));
            FirstEntry^.Next:= FirstEntry;
            FirstEntry^.Prev:= FirstEntry;
        END
    ELSE
        BEGIN
            EP:= NEW( EntryPoint, Init(FirstEntry^.Prev,
                FirstEntry, XCor, YCor + Choices - 1,
                Choices, Im));
            FirstEntry^.Prev^.Next:= EP;
            FirstEntry^.Prev:= EP;
        END;
    END;
END;

Procedure BBMenu.Draw;
VAR ro, Co: BYTE;
BEGIN
    GotoXY(XCor - 1, YCor - 1); Write(#218);
    FOR Co:= 1 TO Wid DO Write(#196); Write(#191);
    FOR Ro:= YCor TO YCor + Choices - 1 DO
        BEGIN
            GotoXY(XCor - 1, ro); Write(#179);
            GotoXY(XCor + Wid, ro); Write(#179);
        END;
    GotoXY(XCor - 1, YCor + Choices); Write(#192);
    FOR Co:= 1 to Wid DO Write(#196); Write(#217);
    CurEntry:= FirstEntry;
    REPEAT
        CurEntry^.Draw(False);
        CurEntry:= CurEntry^.Next;
    UNTIL CurEntry = FirstEntry;
END;

CONST
    KEnter = $000D; KEsc = $001B;

```

```

KHome = $4700; KEnd = $4F00;
KLeft = $4B00; KRight = $4D00;
KDown = $5000; KUp = $4800;

```

```

Function BBMenu.GetChoice: Integer;
VAR
  SaveX, SaveY: Integer;
  Finished: Boolean;
  InChar: Char;
  Inword: Word;
BEGIN
  SaveX:= WhereX;
  SaveY:= WhereY;
  Draw;
  Finished:= False;
  REPEAT
    CurEntry^.Draw(True);
    InChar:= ReadKey;
    IF (InChar = #0) AND KeyPressed THEN
      BEGIN
        InChar:= ReadKey;
        InWord:= Word(InChar) SHL 8;
      END
    ELSE InWord:= ORD(InChar);
    CurEntry^.Draw(False);
    CASE InWord OF
      KLeft, KUp : CurEntry:= CurEntry^.Prev;
      KRight, KDown: CurEntry:= CurEntry^.Next;
      KHome      : CurEntry:= FirstEntry;
      KEnd       : CurEntry:= FirstEntry^.Prev;
      KEsc       : BEGIN
                    Finished:= True;
                    GetChoice:= 0;
                  END;
      KEnter     : BEGIN
                    Finished:= True;
                    GetChoice:= CurEntry^.GetChoice;
                  END;
    END;
  UNTIL Finished;
  GotoXY( SaveX, SaveY);
END;

CONSTRUCTOR EntryType.Init(ipr, inx: EntryPointer;
                          ix, iy, ic: Integer;
                          im: MessageString);
BEGIN
  Prev := ipr;
  Next := inx;
  XCor := ix;

```



```
YCor := iy;  
ChoiceNo:= ic;  
Message := im;  
END;
```

```
Procedure EntryType.Draw(Selected: Boolean);  
BEGIN  
  IF Selected THEN TextAttr:= $70  
  ELSE TextAttr:= $07;  
  GotoXY(XCor, YCor);  
  Write(Message);  
END;
```

```
Function EntryType.GetChoice: Integer;  
Begin  
  GetChoice:= ChoiceNo;  
END;  
END.
```

UNIT AQUISICAO;

Interface

```
CONST joy=$201;
    green=10; red=12; white=15;
    tempmin:real=+70.0;
    tempmax:real=-20.0;
    on=true; off=false;
    alarm:boolean=off;
    alarmflag:boolean=off;
```

```
TYPE bit=0..1;
    str5=string[5];
```

```
VAR data:bit;
    d:array[1..13] of bit;
    i,x,y,counter,fnr:integer;
    tempcolor:integer;
    ticker:longint absolute $0040:$006C;
    TimerStart:longint;
    temp,alarmmin,alarmmax:real;
    ch,parameter:char;
    tempstr,tempminstr,tempmaxstr,alarmminstr,alarmmaxstr:str5;
```

```
PROCEDURE ErrorOut(ErrorText:string);
```

```
begin
    writeln(ErrorText);
    halt;
end;
```

```
PROCEDURE Stop(StopText:string);
```

```
begin
    writeln;
    writeln(StopText);
    halt;
end;
```

```
PROCEDURE Paramcheck;
```

```
begin
    parameter:=' ';
    case ParamCount of
    0: parameter:=' ';
    1: begin
        if ParamStr(1)='/?' then parameter:='?';
        if (ParamStr(1)='/s') or (ParamStr(1)='/S') then parameter:='S';
        if (ParamStr(1)='/b') or (ParamStr(1)='/B') then parameter:='B';
        if not (parameter in ['S','B','?']) then ErrorOut('wrong parameter');
```

```

    end;
else ErrorOut('too much parameter');
end;
end;

```

```

PROCEDURE TimeOut;
{Programmabbruch nach Timeout}
begin
DispOff;
write(#7);
writeln;
ErrorOut('Timeout, no signal');
end;

```

```

PROCEDURE BitError;

```

```

begin
DispOff;
write(#7);
writeln;
ErrorOut('erro(s)');
halt;
end;

```

```

PROCEDURE TimerReset;

```

```

begin
TimerStart:=ticker;
end;

```

```

FUNCTION Timer:longint;

```

```

var t:longint;
begin
t:=ticker-TimerStart;
if t<0 then TimerReset;
timer:=t;
end;

```

```

FUNCTION Clock:bit;

```

```

var inp:byte;
begin
if Timer>50 then TimeOut;
inp:=port[joy] xor 255;
clock:=(inp and $10) div 16;
data:=(inp and $20) div 32;
end;

```

```
PROCEDURE GetBits;
```

```
var i:integer;
begin
  TimerReset;
  for i:=1 to 13 do
    begin
      repeat until clock=1;
      d[i]:=data;
      if i=1 then TimerReset;
      repeat until clock=0;
      if Timer>2 then
        begin
          write(#7);
          i:=0;
          end;
        end;
      end;
    end;
```

```
PROCEDURE Decode;
```

```
var a,b,c:integer;
begin
  a:=d[2]*8+d[3]*4+d[4]*2+d[5];
  b:=d[6]*8+d[7]*4+d[8]*2+d[9];
  c:=d[10]*8+d[11]*4+d[12]*2+d[13];
  temp:=10*a+b+0.1*c;
  if d[1]=1 then temp:=-temp;
  if (a>9) or (b>9) or (c>9) then BitError;
  if (temp<-20.0) or (temp>70.0) then BitError;
  str(temp:5:1,tempstr);
  end;
```

```
PROCEDURE ShowTemp;
```

```
begin
  gotoxy(x,y);
  write(tempstr,' ');
  TimerReset;
  repeat until Timer>5;
  gotoxy(x+5,y);
  write('ø');
  end;
```

```
PROCEDURE ClearKeyBuffer;
```

```
begin
  mem[$0000:$041A]:=mem[$0000:$041C];
  end;
```

PROCEDURE Autor;

```

var x,y:integer;
begin
x:=wherex; y:=wherey;
write(', Rodolfo Bortoluzzi');
TimerReset;
repeat until Timer>20;
gotoxy(x,y);
writeln('      ');
end;

```

PROCEDURE ReadAlarmFile;

```

var f:text; i:integer;
begin
assign(f,'ALARM.DAT');
{$I-} reset(f); {$I+}
if IOResult=0 then
begin
readln(f,alarmminstr);
readln(f,alarmmaxstr);
close(f);
end
else
begin
alarmminstr:=' 18.0';
alarmmaxstr:=' 22.0';
end;
val(alarmminstr,alarmmin,i);
if i<>0 then
begin
alarmminstr:=' -20.0';
alarmmin:=-20;
end;
val(alarmmaxstr,alarmmax,i);
if i<>0 then
begin
alarmmaxstr:=' 70.0';
alarmmax:=70;
end;
end;

```

PROCEDURE StoreAlarmFile;

```

var f:text;

begin
assign(f,'alarm.dat');
rewrite (f);
writeln(f,alarmminstr);

```

```
writeln(f,alarmmaxstr);
close(f);
end;
```

```
PROCEDURE Frame(x1,y1,x2,y2,c:integer);
```

```
begin
setcolor(c);
rectangle(x1,y1,x2,y2);
end;
```

```
PROCEDURE Disp(i:integer);
```

```
begin
case i of
  1: DispOn(30,8,4, 20,100);    {1,b,sz,xbase,ybase} {Temperatura}
  2: DispOn(10,2,2,300,145);    {1,b,sz,xbase,ybase} {MemMin}
  3: DispOn(10,2,2,300,100);    {1,b,sz,xbase,ybase} {MemMax}
  4: DispOn(10,2,2,475,145);    {1,b,sz,xbase,ybase} {AlarmMin}
  5: DispOn(10,2,2,475,100);    {1,b,sz,xbase,ybase} {AlarmMax}
end; {case}
end;
```

```
PROCEDURE InitDisp(c:integer);
```

```
begin
DpOut(2,1,c);
CharOut(0,'-',c);
CharOut(1,'-',c);
CharOut(2,'-',c);
CharOut(3,'-',c);
CharOut(4,'c',c);
GradOut(4,1,c);
end;
```

```
PROCEDURE TempOut(tempstr:string; c:integer);
```

```
begin
CharOut(0,tempstr[1],c);
CharOut(1,tempstr[2],c);
CharOut(2,tempstr[3],c);
CharOut(3,tempstr[5],c);
end;
```

```
PROCEDURE ShowTempBig(c:integer);
```

```
begin
Disp(1);
TempOut(tempstr,c);
DpOut(2,1,c);
```

```

GradOut(4,0,c);
CharOut(4,'c',c);
TimerReset;
repeat until Timer>5;
GradOut(4,1,c);      {
end;

```

```
PROCEDURE ShowMemBig(c:integer);
```

```

begin
if temp<tempmin then tempmin:=temp;
str(tempmin:5:1,tempminstr);
Disp(2);
TempOut(tempminstr,c);
if temp>tempmax then tempmax:=temp;
str(tempmax:5:1,tempmaxstr);
Disp(3);
TempOut(tempmaxstr,c);
end;

```

```
PROCEDURE ShowAlarmMinBig(c:integer);
```

```

begin
Disp(4);
TempOut(alarmminstr,c);
end;

```

```
PROCEDURE ShowAlarmMaxBig(c:integer);
```

```

begin
Disp(5);
TempOut(alarmmaxstr,c);
end;

```

```
PROCEDURE ShowAlarmStatus;
```

```

{Der Alarmstatus (on/off) wird angezeigt}
var i:integer; spcstr:string[3];
begin
for i:=1 to 3 do spcstr[i]:=chr(219);
SetColor(0);
OutTextXY(250,185,spcstr);
SetColor(green);
OutTextXY(200,185,'ALARM');
if alarm=on then OutTextXY(250,185,'ON') else OutTextXY(250,185,'OFF')
end;

```

```
PROCEDURE ShowLoHi;
```

```

var i:integer; spcstr:string[2];
begin
for i:=1 to 2 do spcstr[i]:=chr(219);

```

```

SetColor(0);
OutTextXY(75,185,spcstr);
SetColor(red);
if temp<alarmmin-0.05 then OutTextXY(75,185,'LO');
if temp>alarmmax+0.05 then OutTextXY(75,185,'HI');
end;

```

```
PROCEDURE MakeDisplay;
```

```

begin
Frame(1,70,639,200,green);
begin
Disp(i);
InitDisp(green);
end;
ShowAlarmMinBig(green);
ShowAlarmMaxBig(green);
ShowAlarmStatus;           {
SetColor(green);
OutTextXY(400,145,'MEM');
OutTextXY(400,165,'MIN');
OutTextXY(400,100,'MEM');
OutTextXY(400,120,'MAX');
OutTextXY(575,145,'ALARM');
OutTextXY(575,165,'MIN');
OutTextXY(575,100,'ALARM');
OutTextXY(575,120,'MAX');
end;

```

```
PROCEDURE ChkAlarm;
```

```

begin
if (temp<alarmmin-0.05) or (temp>alarmmax+0.05) then
begin
if alarmflag=false then
begin
counter:=0;
ShowLoHi;
end;
alarmflag:=true;
if (counter=0) and (alarm=on) then sound(1000) else nosound;
inc(counter);
if counter=5 then counter:=0;
tempcolor:=red;
end
else
begin
if alarmflag=true then ShowLoHi;
alarmflag:=false;
tempcolor:=green;

```



```

    nosound;
    end;
end;

```

```

PROCEDURE ShowKeys;

```

```

begin
SetColor(white);
OutTextXY(1,280,'F1: Clear Mem Min');
OutTextXY(1,290,'F2: Clear Mem Max');
OutTextXY(1,300,'F3: Set Alarm Min');
OutTextXY(1,310,'F4: Set Alarm Max');
OutTextXY(1,320,'F5: Alarm On');
OutTextXY(1,330,'F6: Alarm Off');
OutTextXY(1,350,'F10: Quit');
end;

```

```

PROCEDURE GetFnr(var fnr:integer);

```

```

var z:char;
begin
fnr:=0;
while keypressed do
begin
z:=readkey;
if ord(z)=0 then
begin
z:=readkey;
if (ord(z)>58) and (ord(z)<69) then fnr:=ord(z)-58;
end;
end;
end;
end;

```

```

PROCEDURE GetString(var alarmstr:str5;var z:char);

```

```

var i:integer;
begin
nosound;
i:=0;
repeat z:=readkey until z in [chr(27),'-',+',','0'..'9'];
if z=chr(27) then exit;
if z='-' then CharOut(0,'-',green) else CharOut(0,' ',green);
if z='-' then alarmstr[1]:='- ' else alarmstr[1]:=' ';
i:=i+1;
repeat
if not((i=1) and (z in ['0'..'9'])) then
repeat z:=readkey until z in [chr(27),'0'..'9'];
if z=chr(27) then exit;
CharOut(i,z,green);
if i<3 then alarmstr[i+1]:=ch else alarmstr[i+2]:=z;

```

```

    i:=i+1;
until i=4;
end;

```

```

PROCEDURE GetAlarmMin;

```

```

var i:integer;
begin
  Disp(4);
  InitDisp(green);
  CharOut(0,'_',green);
  CharOut(1,'_',green);
  CharOut(2,'_',green);
  CharOut(3,'_',green);
  GetString(alarmminstr,ch);
  if ch=chr(27) then str(alarmmin:5:1,alarmminstr)
    else val(alarmminstr,alarmmin,i);
  if alarmmin<-20.0 then alarmmin:=-20.0;
  if alarmmin>alarmmax then alarmmin:=alarmmax;
  str(alarmmin:5:1,alarmminstr);
  TempOut(alarmminstr,green);
end;

```

```

PROCEDURE GetAlarmMax;

```

```

var i:integer;
begin
  Disp(5);
  InitDisp(green);
  CharOut(0,'_',green);
  CharOut(1,'_',green);
  CharOut(2,'_',green);
  CharOut(3,'_',green);
  GetString(alarmmaxstr,ch);
  if ch=chr(27) then str(alarmmax:5:1,alarmmaxstr)
    else val(alarmmaxstr,alarmmax,i);
  if alarmmax>70.0 then alarmmax:=70.0;
  if alarmmax<alarmmin then alarmmax:=alarmmin;
  str(alarmmax:5:1,alarmmaxstr);
  TempOut(alarmmaxstr,green);
end;

```

```

PROCEDURE AlarmOn;

```

```

begin
  alarm:=on;
  ShowAlarmStatus;
  counter:=0;
end;

```

```
PROCEDURE AlarmOff;
```

```
begin
alarm:=off;
ShowAlarmStatus;
end;
```

```
PROCEDURE LogoVga;
```

```
begin
SetTextStyle(defaultfont,horizdir,1);
SetTextJustify(LeftText,toptext);
end;
```

```
PROCEDURE AutorVga;
```

```
var i:integer;spcstr:string[14];
begin
for
i:=1 to 14 do spcstr[i]:=chr(219);
OutTextXY(210,20,', Rodolfo Botoluzzi);
TimerReset;
repeat until Timer>20;
setcolor(0);
OutTextXY(210,20,spcstr);
end;
```

```
BEGIN
```

```
ParamCheck;
if parameter=' ' then
begin
Logo;
Autor;
write('Temperature: --.-øC');
x:=wherex-7; y:=wherey;
GetBits;
ShowTemp;
ClearKeyBuffer;
Stop('Ready. ');
end;
```

```
if parameter='S' then
begin
Logo;
Autor;
write('Temperature: --.-øC');
x:=wherex-7; y:=wherey;
repeat
GetBits;
```

```
    Decode;
    ShowTemp;
until keypressed;
ClearKeyBuffer;
Stop('Program aborted.');
```

```
end;

SetVga;
LogoVga;
AutorVga;
ReadAlarmFile;
MakeDisplay;
ShowKeys;
repeat
    GetBits;
    Decode;
    ChkAlarm;
    ShowTempBig(tempcolor);

    GetFnr(fnr);
    If fnr=1 then tempmin:=70.0;
    If fnr=2 then tempmax:=-20.0;
    ShowMemBig(green);
    if fnr=3 then GetAlarmMin;
    if fnr=4 then GetAlarmMax;
    If fnr=5 then AlarmOn;
    if fnr=6 then AlarmOff;
until fnr=10;

DispOff;
nosound;
StoreAlarmFile;
Stop('Ready.');
```

```
END.
```