

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA AUTOMÁTICO PARA  
DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA EM FLUXO DE CIANETO  
LIVRE E TOTAL EM EFLUENTES DE FECULARIAS**

**MARIA ANGÉLICA BONADIMAN MARIN**

**Tese apresentada ao Departamento  
de Química, da Universidade  
Federal de Santa Catarina, como  
requisito parcial à obtenção do  
grau de Doutor em Química  
Analítica.**

**Orientador: Prof. Dr. Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz**

**Florianópolis, Dezembro - 1998**

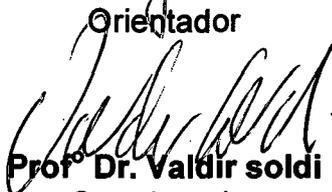
**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA AUTOMÁTICO PARA  
DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA EM FLUXO DE CIANETO LIVRE E  
TOTAL EM RESÍDUOS DE FECULARIAS**

**MARIA ANGÉLICA BONADIMAN MARIN**

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do grau de Doutor em Química, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.



**Profº Dr. Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz**  
Orientador

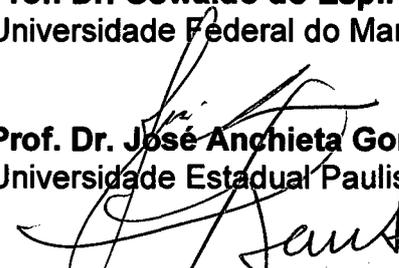


**Profº Dr. Valdir Soldi**  
Coordenador

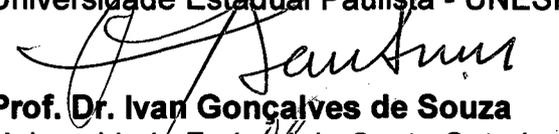
Banca Examinadora:



**Prof. Dr. Oswaldo do Espírito Santo Godinho**  
Universidade Federal do Maranhão - UFM



**Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto**  
Universidade Estadual Paulista - UNESP



**Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza**  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



**Prof. Dr. Adilson José Curtius**  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



**Prof. Dr. Almir Spinelli**  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Decida que poderá fazer e faça,  
e então achará a maneira.

Abraham LINCOLN.

## **AGRADECIMENTOS**

Quero iniciar expressando os meus agradecimentos ao Prof. Roldão Rosevelt Urzêdo de Queiróz pela orientação deste trabalho.

Da mesma forma, quero agradecer ao Prof. Ivan Gonçalves de Souza pela co-orientação neste trabalho.

Aos professores do Departamento de Pós-Graduação em Química da UFSC, o meu agradecimento pela disponibilidade que demonstraram em ensinar, compreender e se fazerem amigos.

Aos colegas do Departamento de Pós-Graduação em Química da UFSC a minha gratidão pelo tempo em que estivemos juntos durante a elaboração deste trabalho, onde podemos desenvolver a amizade e ter momentos de agradáveis discussões.

Aos funcionários do Departamento de Pós-Graduação em Química da UFSC agradeço pelos serviços prestados, especialmente ao Jadir e Graça..

Aos colegas do Laboratório QMC-211 de ICP-MS e ETAAS, agradeço pela sua amizade e pela ajuda oferecida.

Aos colegas do Laboratório QMC-212 de Instrumentação em Química Analítica, pela sua amizade, ajuda, disponibilidade e pelas valiosas discussões proporcionadas, especialmente ao Bento, Reinaldo, Edgard e Arilson.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento de Pesquisa Científica – CNPq agradeço o suporte concedido.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET/MD/PR, o meu agradecimento pela contribuição neste trabalho.

Desejo expressar a minha gratidão ao meu esposo por sua intensa dedicação e disposição, sendo incentivador em todo o tempo, apesar de todo o tempo em que estive ausente por causa deste trabalho.

Também a minha família, desejo expressar a minha gratidão e o reconhecimento do grande esforço despendido em todo o tempo.

Finalmente, gostaria de expressar a minha imensa gratidão aquele que em todo o tempo soube me guiar e sem a sua presença teria sido impossível a realização deste: Jesus Cristo.

## SUMÁRIO

	Pág
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>v</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	<b>X</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>Xi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>Xii</b>
<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	<b>Xili</b>
<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO</b> .....	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1- CARACTERÍSTICAS NOCIVAS DOS EFLUENTES     DAS INDÚSTRIAS DE FARINHA DE MANDIOCA</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1.1- Processamento da Mandioca</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1.2-Glicosídeos Tóxicos da Mandioca</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1.3- Resíduos do Processamento</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1.4- Caracterização dos Resíduos de Fecularias</b> ..	<b>12</b>
<b>2.2- MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CIANETO</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2.1- Determinação Espectrofotométrica</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2.2- Determinação Potenciométrica</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2.2.1- Aspectos Teóricos</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2.2.2- Evolução dos Detectores             Potenciométricos para Cianeto</b> .....	<b>19</b>
<b>2.3- AUTOMAÇÃO</b> .....	<b>22</b>

<b>2.3.1- Análise por Injeção em Fluxo.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3.2- Sistemas Microprocessados.....</b>	<b>23</b>
<b>2.3.3- Programação.....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.4- Comunicação Paralela.....</b>	<b>26</b>
<b>2.3.5- Leituras analógicas.....</b>	<b>30</b>
<b>2.4- DETERMINAÇÃO AUTOMÁTICA DE CIANETO.....</b>	<b>32</b>
<b>2.5- Mecanismo de Resposta de Eletrodos de Membrana Homogênea de Ag/Ag<sub>2</sub>S.....</b>	<b>35</b>

<b>CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1- MATERIAIS.....</b>	<b>38</b>
3.1.1- Equipamentos e acessórios.....	38
3.1.2- Confeção dos eletrodos Íons - seletivos Tubulares para Cianeto.....	39
3.1.2.1-Sulfeto de Prata.....	39
3.1.2.2- Iodeto de Prata.....	39
3.1.2.3- Obtenção dos discos de Membranas.....	40
3.1.2.4- Polimento dos Sensores.....	41
3.1.2.5- Construção da célula de fluxos.....	41
3.1.3- Soluções.....	44
<b>3.2- MÉTODOS.....</b>	<b>44</b>
3.2.1- Descrição do Processo de automação.....	44
3.2.2- Sistema Computadorizado de controle de Válvulas solenóides (vs) e leitura de placa Conversora A/D.....	46
3.2.3- Otimização das Condições de Análise.....	49
3.2.3.1- Influência do Volume Injetado da amostra	49
3.2.3.2-Efeito da Vazão do Transportador.....	49
3.2.3.3- Influência da Concentração de Cianeto no Transportador.....	50
3.2.3.4- Diagrama de Relley.....	50
3.2.3.5- Influência da Temperatura.....	51
3.2.3.6- Tempo de Resposta.....	51
3.2.3.7- Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (L.I.R.L.) e Limite Prático de Detecção (L.P.D.).....	52
3.2.3.8- Determinação do Tempo de Vida.....	53
3.2.3.9- Estudo de Interferentes.....	53
<b>3.3- AMOSTRAS .....</b>	<b>54</b>
3.3.1- Preparo das Amostras.....	54
3.3.2-Determinação pelo Método Proposto.....	55
3.3.3- Avaliação do Sistema .....	56

3.3.4- Análise Pelo Método Padrão (ASTM).....	57
3.3.5-Análise de Ferro pelo Método Colorimétrico (ASTM).....	57
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>59</b>
4.1- Avaliação do Sistema Inicial.....	59
4.2- Aperfeiçoamento da Técnica de Construção de Eletrodos.....	62
4.3- Otimização das Condições de Análise.....	67
4.3.1- Influência do Volume de Amostra Injetado.....	67
4.3.2- Influência da Vazão do Transportador.....	68
4.3.3- Influência da Concentração de Cianeto no Transportador.....	69
4.3.4- Diagrama de Relley.....	71
4.3.5- Influência da Temperatura.....	73
4.3.6-Tempo de Resposta.....	77
4.3.7- Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (LIRL) e do Limite Prático de Detecção (LPD).....	78
4.3.8- Determinação da Resposta e Tempo Útil do Eletrodo.....	79
4.3.9- Avaliação da Extensão das Interferências.....	81
4.3.9.1- Eliminação de Interferências.....	94
4.4- Estudo da Interferência da Concentração de Ferro na Determinação de Cianeto Total.....	97
4.5- Determinação de Cianeto nas Amostras.....	98
<b>CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES.....</b>	<b>101</b>
<b>CAPÍTULO 6- REFERÊNCIAS.....</b>	<b>104</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.	Pag.
1- Fluxograma de uma fábrica de processamento de mandioca.....	7
2- Estrutura da Linamarina.....	8
3- Distribuição do ácido cianídrico durante a extração da fécula de mandioca.....	11
4- Determinação gráfica do limite inferior de resposta linear e limite prático de detecção pelo método sugerido pela IUPAC.....	18
5- Esquema usual de construção de eletrodos íon-seletivos de membrana sólida - disco prensado ou monocristal com contato sólido.....	20
6- Esquema de construção de eletrodos de fluxo, (A) eletrodo tubular - visão explodida, (B) eletrodo tipo "sanduíche".....	21
7- Sistema microcontrolado de gerenciamento e leitura de dados..	24
8- Conector DB -25.....	27
9- Drive de potência para utilização em conjunto com a placa paralela.....	28
10- Programa para acionamento de placa paralela da impressora...	29
11- Programa para conversão e leitura de dados analógicos.....	31
12- Célula de Fluxos .....	42
13- Diagrama de Fluxos do Sistema de Análise por Injeção em Fluxo .....	45
14- Sistema computadorizado de controle de válvulas solenóides e	

leitura da placa conversora Drive de potência e fonte reguladora para acionamento das válvulas solenóides .....	46
15- Algoritmo do programa de controle, leitura e tratamento de dados.....	48
16- Diagrama de Fluxos do sistema FIA.....	55
18- Diagramas dos dois processos, obtidos com 5 soluções analíticas e injeções em triplicata.....	60
19- Análise térmica diferencial (TGA – 50) realizada com a membrana sensora de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$ e que estabeleceu a temperatura de sinterização de $250^\circ\text{C}$ .....	65
20- Tratamento térmico das membranas sensoras de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$ a aproximadamente $2500^\circ\text{C}$ , em forno tubular (Jung) de paredes de cerâmica refratária, em tubo de aço inox.....	66
21- Influência da vazão do transportador (processo1).....	68
22- Influência da vazão do transportador (processo 2).....	69
23- Influência de cianeto no transportador.....	70
24- Diagrama de variação de potencial do eletrodo com pH.....	72
25- Estudo da Temperatura.....	74
26- Interferência do íon brometo.....	83
27- Interferência do íon cloreto.....	84

<b>28- Interferência do íon sulfato.....</b>	<b>85</b>
<b>29- Interferência do íon fosfato.....</b>	<b>86</b>
<b>30- Interferência do íon tiocianato.....</b>	<b>87</b>
<b>31- Interferência do íon iodeto.....</b>	<b>88</b>
<b>32- Interferência do íon sulfeto.....</b>	<b>89</b>
<b>33- Interferência do íon carbonato.....</b>	<b>90</b>
<b>34- Interferência do íon sulfeto.....</b>	<b>91</b>
<b>35- Avaliação da extensão da interferência causada por carbonato em medidas manuais comparativamente com medidas em fluxo.....</b>	<b>93</b>
<b>36- Curvas para avaliar a eliminação de interferentes com o agente precipitante (<math>\text{Bi}^{+3}</math>) .....</b>	<b>96</b>

**ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tab.</b>		<b>Pag.</b>
1-	<b>Concentração de glicosídeos cianogênicos em tecidos de cultivares doces e amargos de mandioca.....</b>	<b>9</b>
2-	<b>Valores médios de diversas determinações de fração “casca” expressos em matéria seca.....</b>	<b>10</b>
3-	<b>Características dos despejos do processamento de mandioca.</b>	<b>12</b>
4-	<b>Concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN na razão aproximada de 1/100 (pH 7) determinadas pelo método potenciométrico tradicional e pelo método proposto (6 replicatas para ambos os métodos).....</b>	<b>61</b>
5-	<b>Concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN na razão aproximada de 1/10 (pH 8) determinadas pelo método potenciométrico tradicional e pelo método proposto ( 6 replicatas para ambos os métodos).....</b>	<b>61</b>
6-	<b>Concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN na razão aproximada de 10/1 (pH 10) determinadas pelo método potenciométrico tradicional e pelo método proposto ( 6 replicatas para ambos os métodos).....</b>	<b>62</b>
7-	<b>Valores de coeficientes angulares em diferentes pressões de compactação das membranas sensoras.....</b>	<b>67</b>
8-	<b>Coeficientes Angulares Calculados para as diferentes Concentrações de Cianeto no Transportador.....</b>	<b>73</b>

<b>9- Coeficientes angulares calculados para as diferentes temperaturas estudadas.....</b>	<b>74</b>
<b>10- Tempo de resposta em diferentes concentrações das soluções analíticas com diferentes concentrações de cianeto no transportador. As soluções analíticas foram injetadas com um volume de 125 <math>\mu\text{L}</math>, utilizando meio tamponado a pH 11,5.....</b>	<b>77</b>
<b>11- Limites inferiores de resposta linear (LIRL) e limites inferiores de detecção (LPD) e do eletrodo preparado e do eletrodo comercial utilizado para o processo 1 e 2.</b>	<b>79</b>
<b>12- Avaliação da resposta e tempo útil dos eletrodos utilizados no sistema, em ensaios realizados através de curvas analíticas com concentrações entre <math>1,0 \cdot 10^{-5}</math> a <math>1,0 \cdot 10^{-2}</math> mol <math>\text{dm}^{-3}</math> em cianeto e repetibilidade ao longo dos dias para determinação do <math>\Delta E</math> para a solução analítica <math>1,0 \cdot 10^{-3}</math> mol <math>\text{dm}^{-3}</math> em cianeto.....</b>	<b>88</b>
<b>13- Comparação entre os coeficientes de seletividade potenciométricos (<math>K_{x,y}</math>) obtidos experimentalmente e os calculados para eletrodos de configuração convencional e confeccionado.....</b>	<b>92</b>
<b>14- Estudo da concentração de <math>\text{Bi}^{+3}</math> .....</b>	<b>95</b>
<b>15- Resultados obtidos na determinação de cianetos totais em águas residuais de fecularias pelo sistema proposto e metodologia oficial expressos em mg/L, com seus respectivos desvios.....</b>	<b>98</b>

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

A/D - Analógica Digital

E – Potencial

E° - Potencial padrão

FIA - Análise por Injeção em Fluxo, do inglês "Flow Injection Analysis"

ISE - Eletrodo Íon - Seletivo, do inglês "Íon Seletive Electrode"

K<sub>so</sub>- Produto de Solubilidade

K<sup>POT</sup> - Constante de Seletividade Potenciométrica

LIRN - Limite Inferior de Resposta Linear

LPD - Limite Prático de Detecção

PTFE - TEFLON®

RSD - Desvio Padrão Relativo, do inglês "Relative Standard Deviation"

R - Constante Universal dos Gases Ideais

r - coeficiente de correlação das retas de calibração

S - Declive ( mV por década de concentração)

T - Temperatura

VS - Válvula Solenóide

ΔE - Diferença de Potencial

## RESUMO

Um sistema em fluxo para determinação de cianeto livre (CN) e total (CN<sup>-</sup> + HCN) pelo método potenciométrico é proposto. Este método utiliza dois processos distintos para a determinação destas duas espécies químicas. O primeiro processo está baseado na detecção direta do CN<sup>-</sup> por um eletrodo íon seletivo para cianeto. O segundo utiliza uma confluência da amostra com ácido, seguida de permeação do HCN liberado por membrana de PTFE. O sistema em fluxos utiliza três válvulas solenóides de três vias, uma câmara de difusão gasosa, um eletrodo íon seletivo, um potenciômetro e um computador dotado de placa conversora A/D. Todo o processo de aquisição e tratamento de dados é controlado automaticamente por um programa escrito na linguagem Turbo Pascal 7,0<sup>®</sup>. Os resultados obtidos apresentaram desvios padrão relativos de 0,5 %.

## ABSTRACT

This study presents a flow injection system for the sequential determination of free ( $\text{CN}^-$ ) and total ( $\text{CN}^- + \text{HCN}$ ) cyanide using a potentiometric method which employs two different processes for the determination of these two chemical species. The first process is based on direct detection of  $\text{CN}^-$  using an ion-selective electrode for cyanide. In the second process, the sample is mixed with acid, and the released HCN is transferred through a PTFE membrane. The flow system employs three solenoid valves, a gas diffusion chamber, an ion-selective electrode, a potentiometer, and a computer with an A/D conversion card. A Turbo Pascal 7,0<sup>®</sup> computer program automatically performs all the steps involved in data acquisition and processing. The relative standard deviation for the results obtained with the proposed method was 0.5%.

## APRESENTAÇÃO

Este trabalho descreve o desenvolvimento de um sistema potenciométrico automático através do uso de análise por injeção em fluxo (FIA), visando a determinação seqüencial de cianeto livre e total em amostras de interesse agroindustrial. Para tanto, utilizaram-se um eletrodo íon seletivo convencional e um eletrodo tubular confeccionado no próprio laboratório.

O uso de sistemas FIA, leitura analógica e monitoramento paralelo, com um microcomputador permitiu a automação do processo.

Com relação à apresentação dos capítulos deste trabalho, optou-se pela seguinte ordem:

No capítulo 1, encontram-se uma introdução aos procedimentos existentes para determinação de cianeto em fluxo e justificativa do presente trabalho.

O capítulo 2 apresenta uma revisão geral da literatura e, para efeito de ordenação, foi dividido em quatro partes. A primeira contém uma revisão da literatura sobre "Características Nocivas dos Efluentes das Indústrias de Amido (Fecularias) ou Casas de Farinha de Mandioca". A segunda apresenta os métodos espectrofotométricos para a determinação de cianeto e os principais trabalhos versando sobre métodos potenciométricos para cianeto. A terceira foi

reservada para apresentar os principais tópicos sobre automação. A quarta versa sobre a determinação automática de cianeto.

No capítulo 3, encontra-se a parte experimental. Esta está dividida em três partes: materiais, métodos e amostras. A primeira parte subdivide-se em equipamentos e acessórios e soluções. Na segunda encontram-se os diagramas de fluxo preliminar e final, bem como os procedimentos experimentais de medidas. Na terceira constam as etapas de preparo das amostras.

O capítulo 4 contém os resultados e discussões. Este capítulo foi dividido em três partes, sendo que a primeira refere-se a uma avaliação do sistema inicialmente proposto. Na Segunda, encontram-se os resultados dos estudos realizados para otimização das condições de análise; na terceira, os resultados das análises das amostras pelas metodologias proposta e oficial.

As conclusões gerais e referências encontram-se nos capítulos 5 e 6 respectivamente.

**CAPÍTULO - I**  
**INTRODUÇÃO**

## INTRODUÇÃO

Atualmente, nota-se no ambiente industrial uma maior preocupação em relação a um acompanhamento no controle dos processos de produção<sup>1</sup>, isto porque a produção de bens de consumo de melhor qualidade tem elevado o nível de competitividade industrial, pela otimização do uso da matéria-prima, energia disponível, bem como a minimização do impacto ambiental produzido pelos resíduos industriais.

Evidentemente, um dos controles das variáveis do processo deve ser realizado, empregando-se metodologias analíticas em perfeita conexão com a agilidade e qualidade requeridas pelas modernas tecnologias. Entre o sistema analítico empregado e o processo de análise, o termo em linha tem sido empregado para definir esta proposição.<sup>2</sup> Neste contexto, a determinação do íon cianeto tem se revestido de importância crescente em muitos processos industriais. Como exemplo, cita-se a mineração, usando mundialmente cerca de 120.000 toneladas de cianeto de sódio por dia.<sup>3</sup>

Por outro lado, as agroindústrias de processamento de mandioca, consideradas altamente poluidoras, variam de tamanho, desde as "casas de farinha" - processando em média uma tonelada de raízes por dia - até as indústrias de médio e grande portes (fecularias), que chegam processar até 300 toneladas de raízes por dia<sup>4</sup>. Todas têm em comum os tipos de resíduos gerados. Muitas vezes esses resíduos são lançados diretamente no meio ambiente sem nenhum controle. Além da carga orgânica, tais resíduos apresentam dois glicosídeos - a linamarina e a lotaustralina - que, por hidrólise, geram ácido cianídrico, um tóxico

poderoso para a maioria dos seres que apresentam respiração aeróbia.<sup>5</sup> Esses resíduos têm representado um problema sério de poluição do meio ambiente.

Buscar soluções para minimizar o impacto ambiental desses poluentes, através da quantificação e especificação de cianeto, é uma meta dos analistas. Para as determinações das concentrações das diferentes formas de cianeto, vários métodos analíticos têm sido utilizados. Deve-se ressaltar que, no monitoramento industrial e ambiental, extremo valor é dado aos métodos analíticos que proporcionam simplicidade e alta velocidade analítica.<sup>6-8</sup> Entende-se velocidade analítica aqui como uma função do tempo gasto na preparação da amostra e nas determinações.

Apesar de os métodos espectrofotométricos<sup>9</sup> e titrimétricos<sup>10</sup> serem muito utilizados para a determinação de cianeto livre ou total, a ampla gama de eletrodos seletivos desenvolvidos, em diferentes configurações, têm ampliado de forma surpreendente a variedade de possibilidades pelas distintas técnicas potenciométricas.<sup>11</sup> Sua larga aplicação tem sido ocasionada por diversos fatores tais como, baixo consumo de reagentes, seletividade, possibilidade de determinações seqüenciais ou simultâneas, facilidade de automação e baixo custo do equipamento.

Assim, fundamentando-se em medidas potenciométricas, o objetivo deste trabalho é propor um sistema para a determinação seqüencial de cianeto livre e total em resíduos de fecularias empregando análise por injeção em fluxo (FIA). A segunda parte deste projeto de pesquisa propõe a construção e a avaliação de uma célula simples para adaptação de eletrodos seletivos comerciais em sistemas de análises por injeção em fluxo. A terceira refere-se à construção e à avaliação de eletrodos convencionais e tubulares de membrana cristalina homogênea,

sensível a cianeto, juntamente com um estudo das espécies químicas interferentes.

Estes detectores serão utilizados em estudos de determinação de cianeto livre e total, em resíduos de fecularias, buscando assim uma técnica alternativa de controle de qualidade ambiental e industrial. A determinação do cianeto total, da maneira como tem sido realizada,<sup>12</sup> requer um complexo tratamento da amostra. Em substituição a este, será empregada, neste trabalho, uma câmara de difusão gasosa, possibilitando assim a automação desta etapa do processo.<sup>13</sup> Este procedimento, conhecido como difusão gasosa através de uma membrana, tem sido utilizado para determinações de espécies voláteis em matrizes complexas com excelentes resultados.<sup>13</sup>

**CAPÍTULO - II**  
**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1- CARACTERÍSTICAS NOCIVAS DOS EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS DE FARINHA DE MANDIOCA**

#### **2.1.1- Processamento da Mandioca**

Para cada tonelada de mandioca processada, são produzidos 300 litros de líquido residual por uma fábrica de farinha e cerca de 600 litros por uma fábrica de extração de fécula. O resíduo aquoso do processamento de mandioca é constituído pela água utilizada na lavagem, pelo descascamento das raízes e pelo líquido resultante da sua prensagem (Figura 1).<sup>14</sup> Este resíduo apresenta em média 130 mg/L de cianeto total, quando originária de uma fecularia, e 280 mg/L, quando originária de uma fábrica de farinha de mandioca.<sup>14</sup>

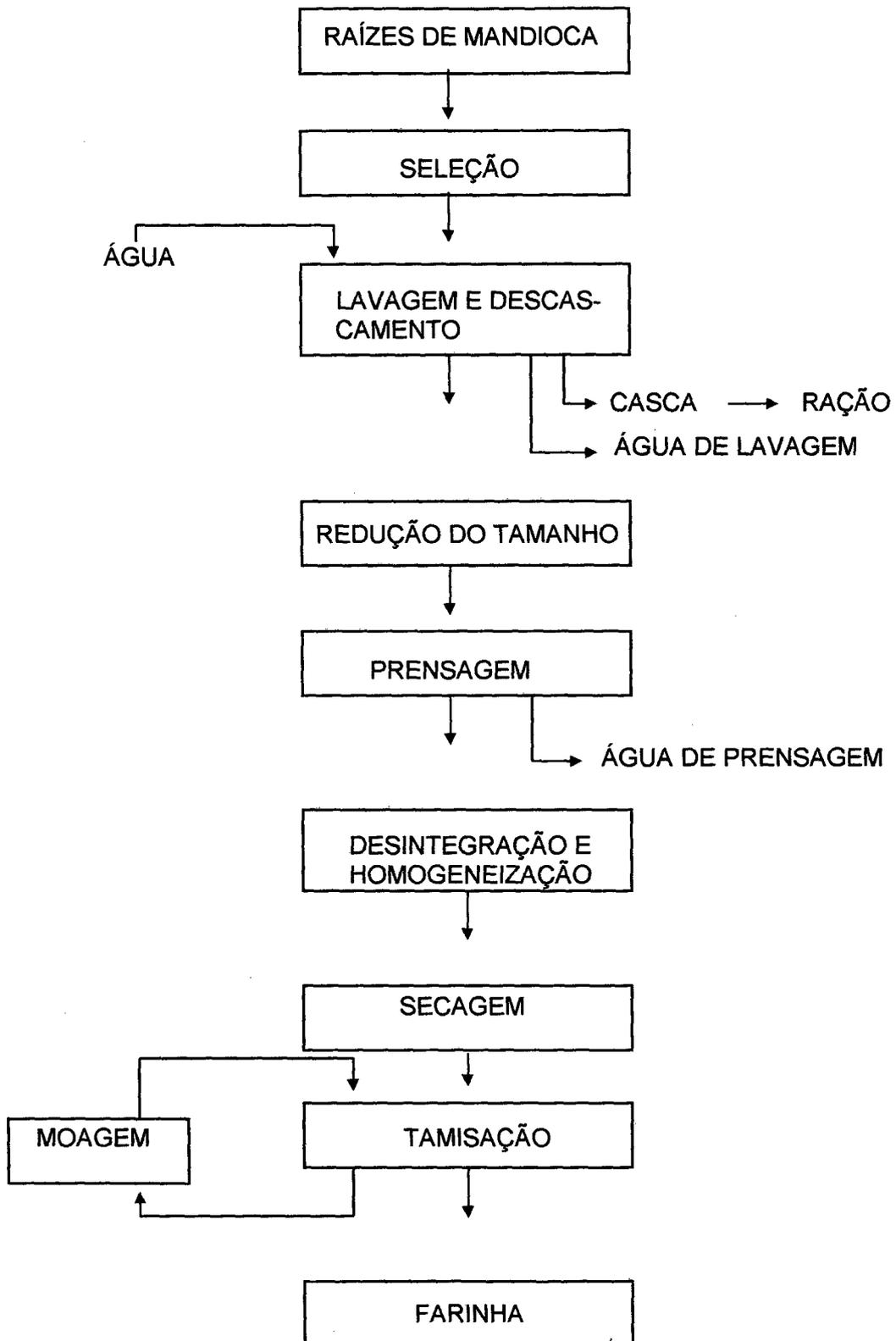


Figura 1- Fluxograma de uma Fábrica de processamento de Mandioca

Fonte: Referência 14

### 2.1.2- Glicosídeos Tóxicos da Mandioca

São descritos na literatura dois glicosídeos tóxicos presentes na mandioca, a lotaustralina e a linamarina (ambas capazes de gerar ácido cianídrico).<sup>15</sup> A linamarina e a lotaustralina são  $\beta$ -glicosídeos de acetonacianidrina e etil-metil-cetona-cianidrina, respectivamente. Na Figura 2, ilustra-se a linamarina, o glicosídeo mais representativo. Os glicosídeos não são tóxicos às plantas que os possuem e, provavelmente, são compostos intermediários estáveis na síntese das proteínas a partir de aminoácidos, que por sua vez são formados a partir do nitrato absorvido pelas raízes<sup>16</sup>.

Nos produtos processados a partir de mandioca, a enzima hidrolítica da própria planta (linamarase) permanece ativa e catalisa a reação que libera uma molécula de glicose, de acetona e de ácido cianídrico. A linamarase tem pH ótimo em 5,5 a 6,0.<sup>17</sup>

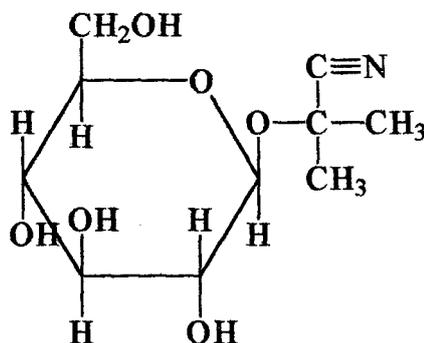


Figura 2- Estrutura da linamarina.

Por outro lado, sua ação tóxica nos animais superiores explica-se pela afinidade com o ferro, combinando-se com a hemoglobina para formar a ciano-hemoglobina. Nas plantas superiores e nos microorganismos, o cianeto interfere na fosforilação oxidativa combinando-se com o citocromo oxidase, inibindo o transporte eletrônico, e conseqüentemente, a formação de ATP.<sup>18</sup> Em relação aos animais superiores, a dose letal, é 1 mg/kg de peso vivo.<sup>16</sup>

O glicosídeo cianogênico está distribuído sem uniformidade por toda a planta da mandioca (Tabela 1). A literatura cita valores de 15 a 400 mg/kg de raiz de ácido cianídrico nas raízes de mandioca, embora valores mais freqüentes encontram-se na faixa de 30 a 150 mg/kg.<sup>19</sup>

**Tabela 1- Concentração de glicosídeos cianogênicos em tecidos de cultivares bravas e mansas de mandioca.**

MÉDIA DE 3 CULTIVARES		GLICOSÍDEOS (mg/kg tecido)	CIANOGENICOS (%)
MANSAS	SEMENTES	0,0	0,00
	PLANTAS C/ 10 DIAS	285,0	0,03
	FOLHAS MADURAS	468,0	0,05
	RAÍZES	125,0	0,01
	TUBÉRCULOS	462,0	0,05
BRAVAS	SEMENTES	7,5	0,00
	PLANTAS C/ 10 DIAS	245,0	0,02
	FOLHAS MADURAS	310,0	0,03
	RAÍZES	185,0	0,02
	TUBÉRCULOS	395,0	0,04

FONTE: Adaptado da Referência 20

### 2.1.3- Resíduos do Processamento

Os resíduos da mandioca são partes constituintes da planta, gerados em função do processo tecnológico adotado. Por esse conceito, seriam considerados resíduos, inclusive, os restos de cultura.

Tanto a qualidade como a quantidade dos resíduos variam bastante, em função de uma série de fatores tais como o cultivar, idade da planta, tempo após a colheita, tipo e regulagem do equipamento industrial, etc.

Considerando-se os principais tipos de processamentos de raízes de mandioca no Brasil, como a fabricação de farinha de mandioca e a extração de fécula, os resíduos gerados podem ser sólidos ou líquidos.

Os principais resíduos sólidos são a casca marrom, entrecasca e a mistura, (Tabela 2).

**Tabela 2 - Valores médios de diversas determinações de fração "casca", expressos em matéria seca.**

<b>CASCA</b>			
	<b>MARRON</b>	<b>ENTRESCA</b>	<b>MISTURA</b>
<b>Cianeto Livre (mg/kg)</b>	–	–	<b>23,90</b>
<b>Cianeto Total (mg/kg)</b>	–	<b>320,00</b>	<b>120,00</b>

FONTE: Referência 21

A manipueira<sup>22</sup>, que é originada na prensagem da massa ralada, na confecção da farinha, contém a maioria das substâncias solúveis, e algumas insolúveis em suspensão. Praticamente a totalidade do glicosídeo existente na massa de raiz desintegrada, é carregada por esse resíduo, conforme pode ser observado na Figura 3. É também considerado resíduo líquido a água da lavagem das raízes.

O escoamento desta água residual, pode trazer sérios problemas de poluição ambiental.<sup>23</sup> A este respeito a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) considera as indústrias de amido (fecularias) como altamente poluidoras.

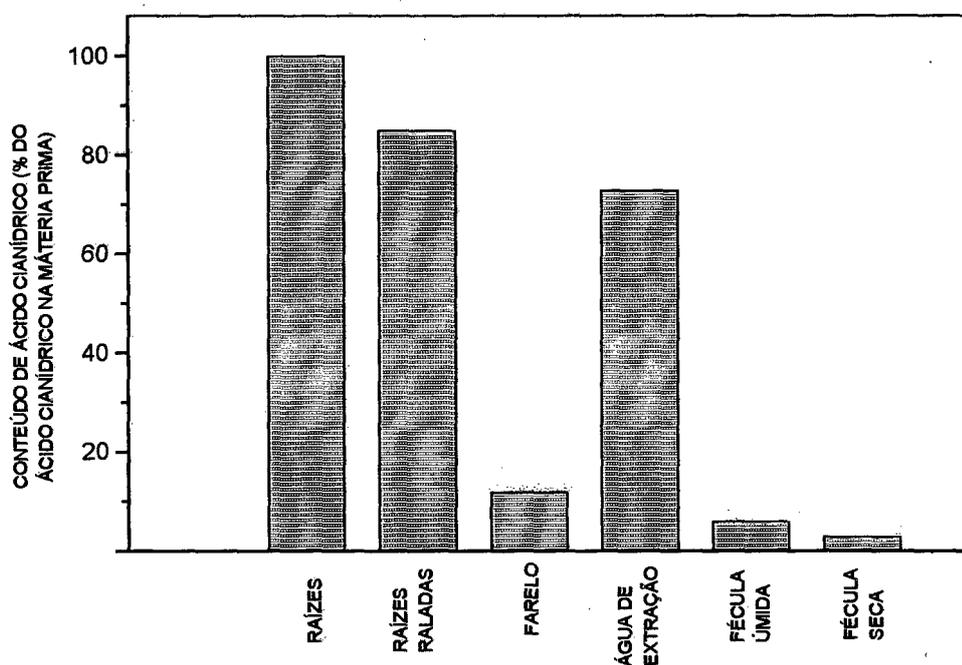


Figura 3. Distribuição do ácido cianídrico durante a extração da fécula de mandioca.

FONTE: Adaptado da REFERÊNCIA 24.

#### 2.1.4- Caracterização dos Resíduos de Fecularias

No caso da água residual de extração de fécula, essa manipueira encontra-se diluída, e nem por isso apresenta baixa carga orgânica. Essa carga elevada deve-se à solubilização parcial da fécula residual. Como exemplo, cita-se a composição da água residual de uma fecularia (Tabela 3), com alta carga orgânica e elevado teor de cianeto.

**Tabela 3 - Características dos despejos do processamento de mandioca.**

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>DESPEJOS DO LAVADOR (mg/L)</b>	<b>DESPEJOS DAS PRENSAS (mg/L)</b>
<b>DBO</b>	<b>1.500,00</b>	<b>30.000,00</b>
<b>Sólidos Totais</b>	<b>3.000,00</b>	<b>70.000,00</b>
<b>Sólidos Dissolvidos</b>	<b>1.800,00</b>	<b>45.000,00</b>
<b>Sólidos Suspensão</b>	<b>1.200,00</b>	<b>25.000,00</b>
<b>Sólidos Sedimentáveis</b>	<b>5,00</b>	<b>50,00</b>
<b>Ácido Cianídrico (HCN)</b>	<b>10,00</b>	<b>250,00</b>

FONTE: Referência 25

Nos cursos d'água natural, o cianeto é decomposto por ação bacteriana, diminuindo as concentrações excessivas com o tempo.<sup>26</sup>

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que

obedeçam à seguinte condição: limite máximo admissível de cianeto 0,2 mg/L. O limite de toxidez para peixes tem sido tomado como 0,025 mg/L; os microorganismos, porém são geralmente mais tolerantes. Em função desse fato, os padrões de água potável estabelecem 0,01 mg/L de cianeto, expressos em  $CN^-$ , como limite máximo permissível.<sup>27</sup>

## **2.2- MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CIANETO**

### **2.2.1- Determinação espectrofotométrica**

A determinação de cianeto em águas residuais é dificultada pelos complexos de cianeto, que são fontes potenciais de cianeto livre. Por esta razão, a determinação de cianeto é dividida em livre e total.<sup>28</sup>

Cianeto total consiste de todos os cianetos inorgânicos presentes, como o cianeto hidrogenado, na forma iônica, na forma de complexos pouco estáveis e muito estáveis como, por exemplo, ferrocianeto. Cianetos livres são considerados as espécies cianeto protonado e o cianeto iônico.<sup>28</sup>

Para a determinação de cianeto total a destruição preliminar de cianetos complexados é necessária. O cianeto, estando na forma livre, pode ser determinado pelos métodos colorimétricos ou eletroquímicos.<sup>28</sup>

Métodos colorimétricos tendo a sensibilidade de 0,1 a 20 mg/L são listados na literatura.<sup>29-32</sup> Dos métodos citados, o uso de reagentes benzidina-piridina<sup>29</sup> ou piridina-pyrazolona<sup>30</sup> são os mais utilizados. Desses dois, o reagente piridina-pyrazolona é o mais utilizado para colorir, devido a sua sensibilidade e porque o sistema de cor é indicado

como sendo mais estável do que o desenvolvido com um reagente de benzidina/piridina. O método é sensível e relativamente seletivo e tem sido recomendado como um procedimento padrão.<sup>33</sup> Ainda assim, a operação é demorada e exige uma habilidade considerável do operador. A reação de coloração é lenta, tornando o processo difícil de ser automatizado por um sistema de injeção em fluxos sem grande perda de sensibilidade<sup>33</sup>.

## **2.2.2- Determinação Potenciométrica**

### **2.2.2.1- Aspectos Teóricos**

Desde que Nernst estabeleceu termodinamicamente a relação quantitativa entre o potencial de eletrodo e a composição de espécies em meios eletrolíticos, a potenciometria vem ampliando espaços significativos na área compreendida pelas metodologias eletroquímicas de análise. Eletrodos de primeira e segunda espécie são muito utilizados na obtenção experimental de propriedades físico-químicas de soluções eletrolíticas, tais como número de transporte, coeficientes de atividade, constantes de equilíbrio, pH.

Com o surgimento de eletrodos de membrana de estado sólido seletivos a íons<sup>34</sup>, ampliou-se de forma surpreendente a variedade de substâncias detectadas pelas distintas técnicas potenciométricas.

Os eletrodos seletivos a íons apresentam um potencial que depende do tipo de atividade da espécie em solução, permitindo determinar, por medida da diferença de potencial estabelecida entre eles e um eletrodo de referência apropriado, as atividades ( ou concentrações,

se houver ajuste da força iônica do meio) dessa espécie livre em solução<sup>35</sup>. A resposta depende do tipo e concentração das espécies em solução, sendo definida pela chamada “equação de Nernst modificada” ou “equação de Nikolski-Eisenman”.

$$E = \text{const} + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log \left[ a_A + K_{A,B}^{\text{POT}} \left( a_B \frac{z_A}{z_B} \right) + K_{A,C}^{\text{POT}} \left( a_C \frac{z_A}{z_C} \right) + \dots \right] \quad [1]$$

Em que (E) é o valor da diferença de potencial entre o eletrodo seletivo e o eletrodo de referência usado, expresso em mV; (R) é a constante dos gases ideais, sendo igual a 8,3144 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>; (T) é a temperatura absoluta em Kelvin, (F) é a constante de Faraday e igual a 9,64846 x 10<sup>4</sup> C mol<sup>-1</sup>; (a<sub>A</sub>) é a atividade do íon principal (A); (a<sub>B</sub>, a<sub>C</sub>) as atividades dos íons interferentes (B, C), presentes na solução; (z<sub>A</sub>, z<sub>B</sub>, z<sub>C</sub>) são números inteiros com o sinal e grandeza das cargas do íon principal e dos íons interferentes, e (K<sub>A,B</sub><sup>POT</sup> K<sub>A,C</sub><sup>POT</sup>) são os coeficientes de seletividade potenciométricos do eletrodo relativamente ao íon interferentes B e C.

Se não se encontram presentes em solução espécies interferentes (a<sub>B</sub> + a<sub>C</sub> = 0) a equação anterior toma a forma simplificada:

$$E = \text{const} + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log a_A \quad [2]$$

Quando a força iônica se encontra ajustada, a atividade do íon A corresponde à seguinte expressão: a<sub>A</sub> = f<sub>A</sub> C<sub>A</sub>

Em que a<sub>A</sub> é a atividade do íon A ao valor fixado para a força iônica, C<sub>A</sub> é sua concentração e f<sub>A</sub> o coeficiente de atividade, a equação assume a forma:

$$E = \text{const} + \frac{2,303 RT}{Z_A F} * \log f_A + \frac{2,303 RT}{Z_A F} * \log C_A \quad [3]$$

No caso de manter constante  $f_A$ , o potencial do eletrodo varia linearmente com a concentração e pode ser expressa por:

$$E = \text{const}' + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log c_A \quad [4]$$

em que a parcela "const" inclui adicionalmente a componente  $\frac{2,303RT}{Z_A F} * \log f_A$

onde:

$$\text{const} = \text{const}' - \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log f_A \quad [5]$$

O valor de "const" é expresso em mV e é relativo ao eletrodo de referência usado.

No caso particular, de usar o eletrodo de Ag/AgCl com solução saturada de KCl. A correção relativa ao eletrodo normal de hidrogênio (E.N.H.), será a seguinte:

$$\text{const (E.N.H.)} = \text{const}' + 197 - \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log f_A \quad [6]$$

O fator de atividade pode ser calculado para a temperatura de 25 °C, pela expressão de Debye-Hückel simplificada:

$$-\log f_A = \frac{0,51 \cdot z_A^2 \cdot \sqrt{\mu_0}}{1 + \sqrt{\mu_0}} \quad [7]$$

em que  $\mu_0$  é a força iônica da solução que contém o íon A.

Segundo a IUPAC,<sup>35</sup> a curva de calibração de um eletrodo seletivo consiste na representação gráfica da variação da diferença de potencial entre o eletrodo seletivo e o eletrodo de referência, em função do logaritmo da atividade (ou da concentração) do íon primário. Geralmente é possível distinguir três zonas numa curva de calibração (Figura 4):

- a região x, onde a diferença de potencial entre o eletrodo seletivo e o eletrodo de referência se mantém constante, mesmo variando a atividade (ou a concentração) do íon primário;
- a região y, onde a diferença de potencial varia com a alteração da atividade ( ou concentração) do íon primário, mas tal variação não segue a equação de Nernst modificada (Esta zona não é muito apropriada para a utilização do eletrodo para fins analíticos, sendo muitas vezes referida como "zona de resposta não linear");
- a região z, de resposta linear, corresponde à variação da diferença de potencial entre o eletrodo seletivo e o eletrodo de referência em função da atividade ( ou concentração) do íon primário, que segue a equação de Nernst modificada.

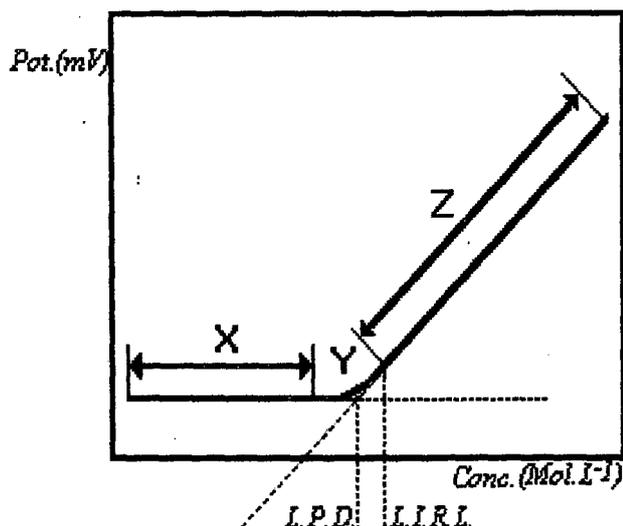


Figura 4- Determinação gráfica do limite inferior de resposta linear e limite prático de detecção pelo método sugerido pela IUPAC.

Fonte: referência 35

De acordo com os critérios propostos pela IUPAC<sup>35</sup>, para determinação do limite de detecção mostrado na Figura 4, o limite inferior de resposta linear (L.I.R.L.) é dado pelo último ponto da parte linear da curva, ou seja, valor de atividade (ou concentração) do íon principal, a partir do qual a relação linear entre a diferença de potencial dos eletrodos utilizados (indicador e referência) e o logaritmo da atividade (ou concentração) do íon principal deixa de se verificar. E o limite prático de detecção (L.P.D.) é dado pela intersecção das extrapolações das partes lineares da curva analítica.

### 2.2.2.2- Evolução dos Detectores Potenciométricos para Cianeto

A ampla gama de eletrodos íons seletivos desenvolvidos, com os mais diversos mecanismos de resposta, tem ampliado de forma surpreendente a variedade de substâncias detectadas e dosadas pelas distintas técnicas potenciométricas.

Os eletrodos de membrana de estado sólido surgiram em 1966. O primeiro, construído por Frant e Ross<sup>34</sup>, consistia de um cristal sensor de  $\text{LaF}_3$  que respondia a  $\text{F}^-$  e  $\text{La}^{3+}$ . Com isso, surgiu a idéia de que era possível, através de pressão sobre um precipitado, formar uma membrana cristalina. A partir de então, iniciaram-se pesquisas para demonstrar que pastilhas feitas com misturas de sulfetos metálicos (como sulfeto de prata), respondiam ao íon do segundo metal. Membranas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  foram construídas com êxito em 1968.<sup>36</sup>

Os eletrodos de membrana sólida, sensíveis a íon cianeto, consistem de um sal pouco solúvel, normalmente iodeto de prata misturado com sulfeto de prata (para melhor condução), que sob condições de alta pressão e, algumas vezes, de alta temperatura, são prensados na forma de pastilhas.<sup>37</sup>

Eletrodos deste tipo, confeccionados com um precipitado inorgânico ou mistura deles, são os chamados eletrodos de membrana homogênea ( Corning Inc., 1971)<sup>38</sup>. Há também eletrodos cuja membrana forma-se a partir destes precipitados – substâncias ativas ou misturas de substâncias ativas – misturados com uma matriz inerte como borracha de silicone (Toth e Pungor, 1965)<sup>39</sup>; PVC (Sykut, 1974)<sup>40</sup>; grafite hidrofobizada (Ruzicka, 1971)<sup>41</sup> ou resina epóxi não condutora (Meseric, 1973)<sup>42</sup>. Estes são os chamados eletrodos de membrana heterogênea.

Em 1977 a Orion Inc<sup>43</sup>. desenvolveu um eletrodo de membrana heterogênea sensível a cianeto disponível comercialmente.

A construção de um eletrodo seletivo (ISE) de membrana sólida depende da forma do material ativo (Covington, 1974)<sup>44</sup>. Os que possuem como material ativo cristais simples, membrana homogênea e/ou heterogênea, geralmente possuem as formas mostradas na (Figura 5):

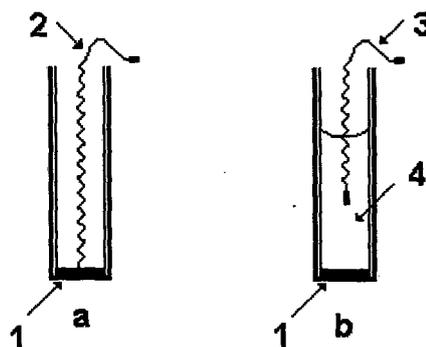


Figura 5 - Esquema Usual de construção de eletrodos íon-seletivos de membrana sólida; (a) - disco prensado ou monocristal com contato sólido. (b) - disco prensado ou monocristal com eletrodo de referência interna; sendo: (1) - membrana, (2) - cabo coaxial, (3) - eletrodo de referência interna, (4) - solução de referência.

Fonte: Referência 44

Com o desenvolvimento de sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA), a partir da proposta de Ruzicka e Hansen<sup>45</sup>, em 1975, a potenciometria ganhou novo impulso. Características, tais como simplicidade, baixo custo e versatilidade de acoplamento, atraíram novas pesquisas no sentido de adaptar esta metodologia para medidas potenciométricas. Estas características positivas possibilitaram o acoplamento dos eletrodos comerciais em células de fluxo, para serem

utilizados em sistemas FIA, bem como a construção de células potenciométricas de configuração tubular, em que a solução de trabalho passa através do eletrodo. Desta forma, ocorreu um aumento considerável de trabalhos relacionados com a determinação potenciométrica de alguns íons como:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , etc<sup>45</sup>.

Geralmente, dois tipos básicos de eletrodos de fluxo são confeccionados (figura 6), sendo estes: (a) eletrodo tubular composto por uma membrana homogênea ou heterogênea com uma perfuração na parte central e contato elétrico feito através de uma pequena peça de prata ou resina condutora<sup>46</sup>, (b) eletrodo tipo "sanduíche", composto basicamente por uma membrana sensora adaptada a uma câmara coberta, contendo um canal para o fluxo da solução<sup>47</sup>.

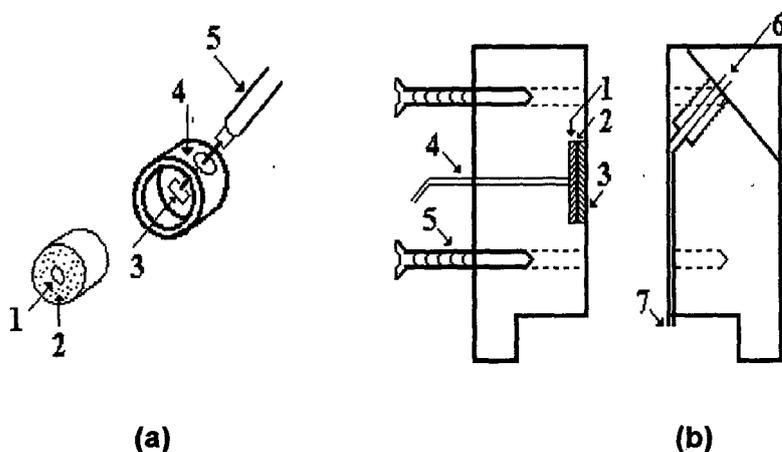


Figura 6- Esquema de construção de eletrodo de fluxo, (a) eletrodo tubular - vista expandida: 1- entrada do fluxo, 2- sensor, 3 - placa de material condutor (prata) e 4 - molde de acrílico, 5 - conexão elétrica, (b) eletrodo tipo "sanduíche": 1- câmara sensora, 2- placa de material condutor aderida a membrana com cola condutora, 3- membrana, 4- conexão elétrica, 5- parafusos, 6- entrada de fluxo, 7- saída do fluxo.

Fonte: Referência 47.

A construção de um eletrodo de configuração tubular é preferível, pois a incorporação de um eletrodo convencional a um sistema em fluxo

pode apresentar alguns inconvenientes. Um deles é a instabilidade mecânica devido à dificuldade em se fixar o eletrodo em um caminho que não é rígido. Isto pode causar um ruído elétrico e aparecimento de um volume morto que afeta o tempo de retorno à linha de base<sup>48</sup>.

## **2.3- AUTOMAÇÃO**

### **2.3.1- Análise por Injeção em Fluxo**

Os procedimentos analíticos, de um modo geral, são caracterizados por rotinas de trabalho que envolvem repetições sistemáticas de operações. Com o crescente desenvolvimento da química analítica e a necessidade de resultados cada vez mais rápidos, o tempo tornou-se um fator de grande importância. Assim, a automação surgiu como um recurso fundamental, no sentido de minimizar desvantagens típicas dos métodos convencionais de análise, reduzindo custos, o tempo requerido para a análise, o manuseio de amostra e, conseqüentemente, riscos de contaminação, ganhando-se em reprodutibilidade e exatidão.

A demanda crescente do alto número de análises químicas exigidas para controle químico de qualidade de matérias primas e produtos acabados em processos industriais, tem estimulado o desenvolvimento de novas metodologias automatizadas baseadas em técnicas de fluxo contínuo. Os sistemas de análises por injeção em fluxo (FIA), técnica de automação proposta por Ruzicka e Hansen em 1975<sup>45</sup>, vem se revelando como uma ferramenta poderosa para tal propósito. Simplicidade, baixo custo e versatilidade de acoplamento, são características que tem possibilitado que este processo se associe aos

distintos sistemas de detecção disponíveis em instrumentação analítica. Recentemente FIA foi definido por Fang 1992<sup>49</sup> como uma "técnica não cromatográfica de análise quantitativa em fluxo, efetuada após manipulação reprodutível de zonas da amostra e de reagentes em um sistema de fluxo sob condições de não equilíbrio.

### **2.3.2- Sistemas Microprocessados**

Um exemplo possível de ser alcançado em um processo de automação está representado na Figura 7. No exemplo ilustrado, o computador controla a velocidade de uma bomba peristáltica através de comunicação serial. Um condutivímetro, um pH-metro, um espectrofotômetro ou um simples registrador podem ter os seus dados analógicos lidos e convertidos por uma placa conversora A/D. A interface paralela pode facilmente ser utilizada como entrada, comunicando-se por exemplo, a um detector ótico, ou como saída, acionando um "drive" (gerenciador) de potência, que por sua vez alimenta outros circuitos que consomem maior corrente. O gerenciamento de cada periférico descrito acima é realizado por um programa especialmente desenvolvido para tal finalidade, sendo possível o tratamento matemático dos dados e o seu respectivo salvamento em disco. Uma etapa de tomada de decisão pode ser incluída juntamente ao tratamento de dados, a qual pode realizar um teste estatístico qualquer que verifica a existência de alguma discrepância entre os diversos valores lidos. Confirmada a presença de algum dado discrepante, o mesmo pode ser eliminado de forma automática, sem a intervenção do operador. Nesta etapa também pode ser acrescentada uma rotina de otimização de resultados, que escolhe os valores ótimos para os parâmetros : Concentração, vazão de

flutransportador, volume injetado, concentração de fundo, quantidade de aditivos, entre outros.

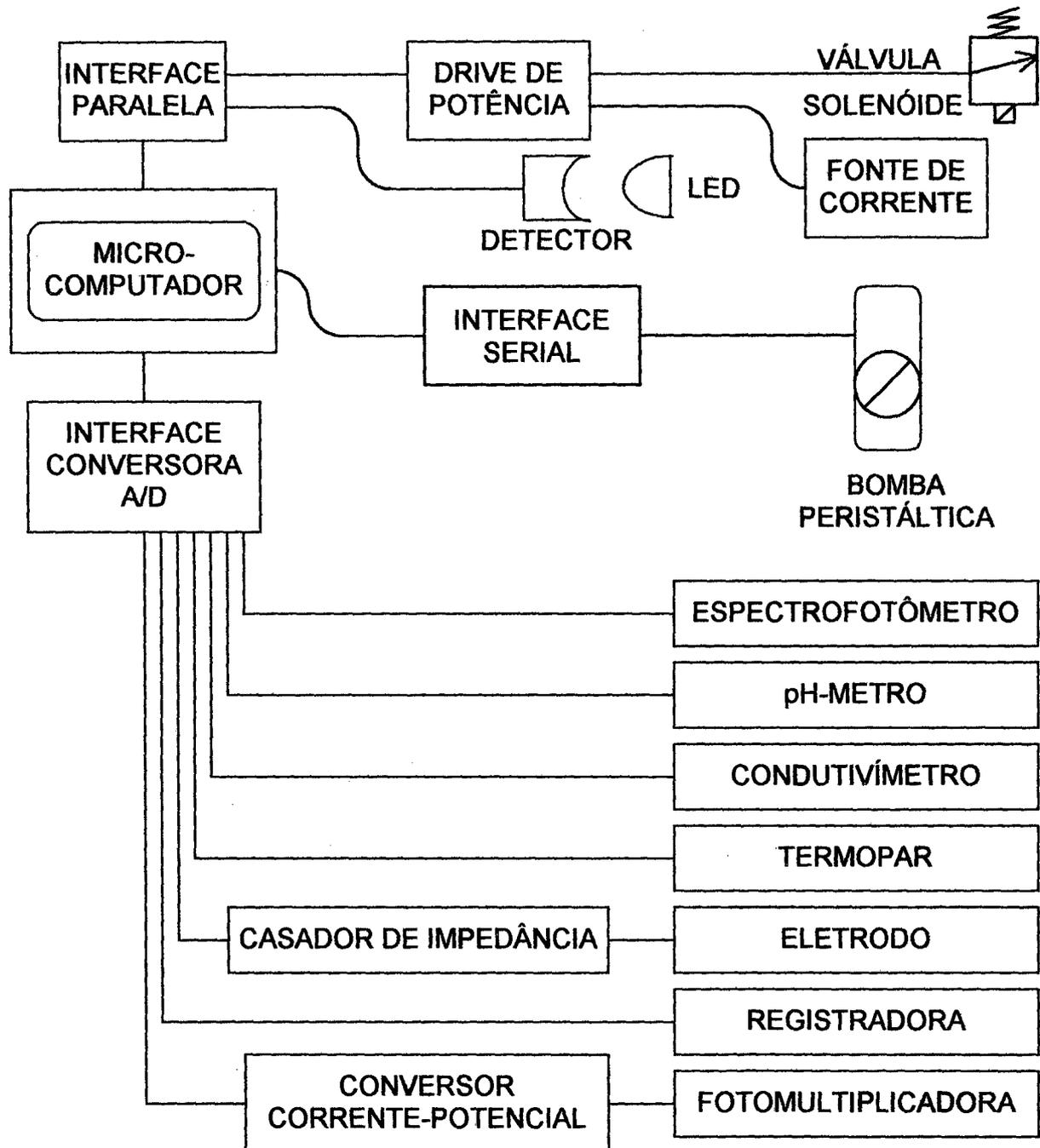


Figura 7 - Sistema microcontrolado de gerenciamento e leitura de dados.

### **2.3.3- Programação**

O controle do computador sobre todos os periféricos até aqui ilustrados somente será possível utilizando um programa que seja capaz de acionar as devidas placas responsáveis pelo evento desejado. Existem várias linguagens de programação de alto nível (linguagens que o programador interpreta facilmente), entre elas podem-se citar: Pascal, Basic, Fortran, C, entre outras. A maioria delas existem em várias versões para os ambientes DOS e Windows 3.11/95. A linguagem Fortran é muito utilizada em programas que realizam extensos cálculos matemáticos, o Basic é o mais conhecido e difundido de todos, apesar de gerar códigos executáveis relativamente lentos. As linguagens C e Pascal são muito utilizadas em programas desenvolvidos para o interfaceamento computador-periféricos tais como em programas de comunicação ou em sistemas nos quais o computador controla ou recebe sinal de algum dispositivo. Ambas são linguagens que possuem uma extensa biblioteca de rotinas e funções pré-definidas e permitem fácil implementação de novas rotinas através de bibliotecas definidas pelo usuário. Possuem uma sintaxe de código fonte relativamente parecida, são linguagens orientadas a objeto, são linguagens estruturadas, geram programas executáveis poderosos e rápidos. Há ainda a possibilidade de se utilizar a linguagem Assembler, que entre todas é a que gera os códigos executáveis mais rápidos, mas por se tratar de uma linguagem de baixo nível exige grande conhecimento de hardware e a produção final é muito pequena.

### 2.3.4- Comunicação Paralela

Uma placa paralela é útil nas situações onde são realizados acionamentos ou leituras simples. Vários exemplos podem ser citados, tais como: Acionamento de motores de passos, de válvulas solenóides, de motores dc, de lâmpadas, de fontes de corrente e leitura de detectores óticos, entre outros. A maioria dos dispositivos utilizados consomem maior corrente que a suportada pelas placas paralelas disponíveis no mercado. Em função disto, faz-se necessário o uso de um "drive" de potência, que utiliza basicamente um transistor operando como chave aberto-fechado, de acordo com o circuito representado na Figura 9A. O resistor  $R_1$  é utilizado para garantir a integridade do transistor cuja corrente máxima de base é de 2 mA. O diodo  $D_1$  é necessário caso a carga  $R_L$  seja do tipo indutiva (bobina), para evitar um sobre potencial na placa quando o transistor  $Q_1$  entrar em corte. Este circuito suporta até 100 mA e havendo necessidade de maior consumo de corrente um outro circuito pode ser utilizado, de acordo com a representação na figura 9B. A configuração Darlington apresentada figura 9B suporta uma carga de 3 A e o resistor  $R_2$  atua como limitador de corrente para a base do transistor  $Q_2$ . Um circuito mais compacto e que possui 7 "drives" iguais aos descritos anteriormente, suportando até 500 mA cada um, encontra-se representado no circuito integrado (CI) da Figura 9C. A comunicação destes periféricos ao microcomputador é feita através de um cabo paralelo com conectores DB-25<sup>50</sup>. A Figura 8 apresenta um conector DB-25, a sua pinagem e as funções de cada pino em uma placa paralela da impressora e em uma placa paralela MQI12/8PCC (CN1) da Microquímica Ind. e Com.<sup>51</sup> Esta última possui 3 portas (A, B e C) paralelas totalizando 24 bits ( $3 \times 8 = 24$ ) de entrada/saída, 16 das quais já possuem um "drive" de potência idêntico ao descrito na Figura 9A. As saídas que possuem o "drive" de potência estão listadas como sendo do tipo T (transistorizada) e as demais como sendo do tipo R (*right*).

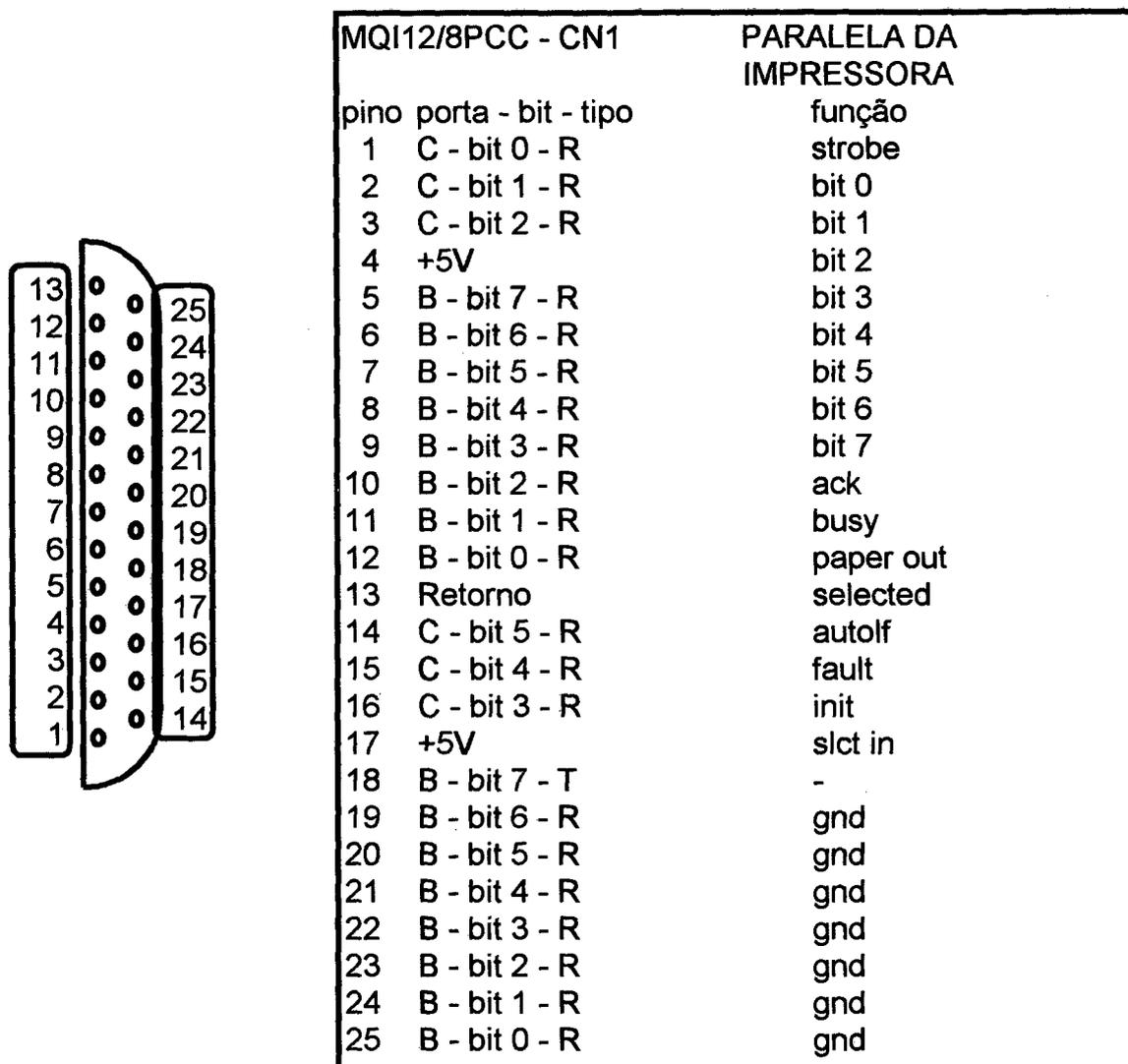


Figura 8 - Conector DB-25. A lista à direita indica a função de cada saída utilizada por uma placa paralela de impressora e por uma placa paralela MQI12/8PCC da Microquímica Ind. e Com., no conector CN1.

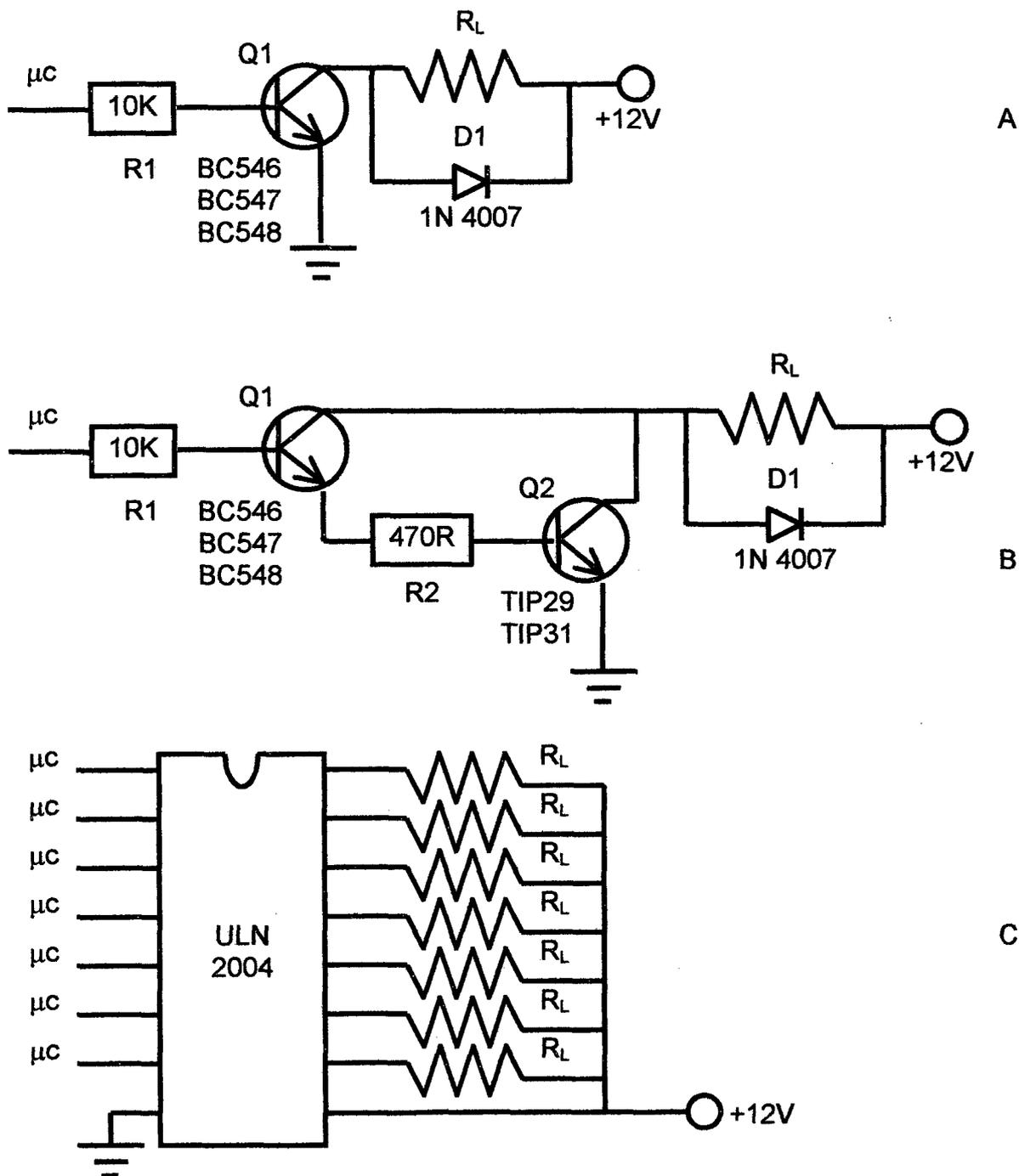


Figura 9 - "Drive" de potência para utilização em conjunto com placa paralela. Drive comum (A), em configuração Darlington (B) e circuito integrado ULN 2004 (C). O símbolo  $\mu c$  representa a saída da placa paralela do computador. O acionamento de uma placa paralela é realizado através da escrita de um byte de controle no endereço de escrita da placa. Um byte

de controle é um número de 8 bits cujo valor em binário representam para o dígito 1 as saídas que se encontrarão em nível lógico alto (+5V) e para o dígito 0 (zero) as saídas que se encontrarão em nível lógico baixo (0V). Na Figura 10 está representado um exemplo de acionamento das saídas número 2 e 5 da placa paralela da impressora, nas linguagens Turbo Pascal, Qbasic e Assembler. O Endereço da memória \$0040:\$0008 contém o número da porta lógica da primeira impressora paralela. Sendo assim, a declaração para a variável ADDRPT1 no Pascal, as 4 linhas iniciais do Qbasic e do Assembler têm exatamente esta função, resgatar o endereço da porta de saída da placa paralela. Outra placa paralela pode ser utilizada em adição a esta e neste caso o endereço de saída, bem como uma eventual programação adicional da placa deve ser obtida com o próprio fabricante através dos manuais. Em qualquer caso, os comandos utilizados são os mesmos, ou seja:

- PORT e OUT [endereço da porta de programação]

<pre>PROGRAM SAIDALPT; VAR  addrpt1:WORD ABSOLUTE \$0040:\$0008; BEGIN     PORT[addrpt1]:=18; END.</pre>	<p>ROTINA EM TURBO PASCAL</p>
<pre>DEF SEG = (&amp;H40) lowaddr = PEEK(&amp;H08) hiaddr = PEEK(&amp;H09) addrpt1 = lowaddr + hiaddr*16*16 OUT (addrpt1),18</pre>	<p>ROTINA EM BASIC</p>
<pre>MOV SI,40 MOV ES,SI MOV AX,ES:[0008] MOV DX,AX MOV AX,12h OUT DX,AX</pre>	<p>ROTINA EM ASSEMBLER</p>

Figura 10 - Programa para acionamento da placa paralela da impressora.

### 2.3.5- Leitura Analógica

A leitura de sinais analógicos é realizada através de uma placa conversora analógico-digital (A/D), inserida em um dos *slots* da placa-mãe, no interior do computador. Através desta placa é possível ler sinais de um pH-metro, de um espectrofotômetro, de um condutivímetro, ou mesmo de um equipamento montado pelo próprio usuário. Novamente, um DB-25<sup>50</sup> pode ser utilizado para a conexão entre o aparelho e a placa, sendo que, a pinagem deste conector deve ser fornecida pelo fabricante. O cabo utilizado deve ser do tipo coaxial para minimizar os ruídos na linha de transmissão. Leituras diretas de eletrodos (sem utilizar pH-metro) em geral não são possíveis tendo em vista que a impedância de entrada da placa conversora deve ser no mínimo 100 vezes superior à impedância do dispositivo cujo sinal está sendo lido. A não observação desta condição, acarretará em erro de leitura superior a 1%, ocasionado pela queda de potencial na própria placa conversora.

A elaboração de um programa para realizar leituras analógicas a partir da placa conversora é muito dependente da própria placa utilizada. O procedimento geral, consiste em colocar a entrada da conversora em amostragem ("sample"), seleccionar o canal de leitura, o ganho do amplificador diferencial, colocar a entrada da conversora em retenção ("hold"), disparar o conversor A/D, esperar a conversão do dado, ler o conteúdo de alguma das portas da placa e aplicar uma equação matemática aos dados obtidos. Estes comandos podem ter endereçamento e código diferentes em função da placa utilizada, mas não devem mudar muito quanto à ordem em que os eventos ocorrem. Na Figura 11 está representado um exemplo de programa que realiza a leitura da placa MQI12/8PCC da Microquímica Ind. e Com<sup>51</sup>. No exemplo foi utilizado linguagem Turbo Pascal<sup>52</sup>, sendo que, as etapas de espera para o chaveamento do canal e término da conversão analógico-digital,

foram elaboradas em Assembler. Neste caso a placa foi ajustada através de “jumpers” para trabalhar na escala de -10V a +10V, com bit de sinal externo, seleção de canal e ganho 1.

```

program EXCONVAD;
uses crt;
var   hsb,lsb:integer;
      negativo:boolean;
      valor:real;

procedure aquisass;
begin
  port[$310]:=$C8;           {seleciona ganho 1(-10V a +10 V)}
                             {canal 1 e amostragem}

  asm
    mov cx,$A0               {aguarda 160 clocks da CPU}
    @AT1: loop @AT1         {=20 microsegundos}
  end;
  port[$310]:=$C0;           {seleciona ganho 1 (-10V a +10 V)}
                             {canal 1 e retenção}

  port[$30C]:=0;             {disparar conversor A/D}
  asm
    mov cx,$78               {aguarda 120 clocks da CPU}
    @AT2: loop @AT2         {= 15 microsegundos}
  end;
  hsb:=port[$30C];           {ler byte mais significativo}
  lsb:=port[$30D];           {ler byte menos significativo}
  negativo:=((lsb and 8)=0);  {verifica sinal}
  lsb:=(lsb and $FFF0);      {tira sinal}
  valor:=((msb*16)+(lsb/16))*10/4095; {transforma valor lido para
  milivolts}
  if negativo then valor:=-valor;
end;

begin
repeat
  aquisass;
  writeln(valor:8:5);
until keypressed;
end.

```

Figura 11- Programa para conversão e leitura de dados analógicos.

## 2.4- DETERMINAÇÃO AUTOMÁTICA DE CIANETO

Tem sido observada, em relação ao controle de resíduos industriais, a necessidade de procedimentos cada vez mais eficientes e rápidos. Nesse sentido, a possibilidade de automação desses procedimentos é uma opção versátil e econômica.

Na determinação automática de cianeto em águas residuais, destacam-se os detectores potenciométricos e espectrofotométricos.

Métodos semi-automáticos por injeção em fluxo são descritos para a quantificação de cianeto em águas residuais por espectrofotometria<sup>53</sup>. As técnicas de difusão gasosa e destilação isoterma são utilizadas para a separação de cianeto, na qual o processo de destilação isoterma é o mais utilizado em análises de rotina.

Dois métodos da espectrofotometria clássicos foram adaptados a sistemas de injeção em fluxo. O método baseado na reação com ácido pícrico<sup>54</sup> é aplicável a concentrações de cianeto excedendo 1mg/L. E o método modificado Aldridge<sup>55</sup>, por outro lado, é muito utilizado para concentrações mais baixas. Este método é baseado na síntese de König, em que o brometo cianogêneo reage com uma amina aromática e com piridina resultando em um composto do tipo:

Ar- N = CH - CH = CH - CH -Ar, o qual pode ser detectado espectrofotometricamente. Originalmente a benzidina foi utilizada; mais tarde foi substituída por outras aminas como o ácido barbitúrico<sup>56</sup> e fenildiamina<sup>57</sup>. Esta última variação foi adaptada para um sistema automático em fluxo, mas concentrações de cianeto abaixo de 0,5mg/L não puderam ser determinadas.

A combinação de destilação isoterma com a versão automática do método Aldridge<sup>55</sup> é favorável para a determinação de cianeto em águas residuais na faixa de 0,01 - 10mg/L. E o método de destilação isoterma parece ter muitas vantagens devido a sua simplicidade e reprodutibilidade. A inconveniência é ser um processo bastante lento (no mínimo 4 horas) para ser realizado.

Um método espectrofotométrico sensível foi descrito por Epstein<sup>56</sup>, e têm sido muito aplicado para sistemas automáticos de injeção em fluxo, mas o mesmo apresenta certas desvantagens, pois as soluções reagentes são instáveis, e uma tubulação especial (Solvaflex) é necessária.

Sistemas segmentados e monosegmentados<sup>58</sup>, combinados com uma unidade de difusão gasosa através de membrana, também são usados para a determinação espectrofotométrica de cianetos. No entanto, apenas a determinação de cianeto total é possível por este método.

Atualmente uma das técnicas mais simples, usadas na determinação automática de cianeto em águas residuais, é a potenciometria direta, na qual se utiliza eletrodo íon seletivo (ISE)<sup>59</sup>.

Lynch<sup>59</sup>, foi um dos precursores no desenvolvimento de sistemas automatizados para determinação de cianeto. Em seu trabalho, usou uma célula tipo cascata, para fixar o eletrodo íon-seletivo. Essa configuração, além de apresentar problemas relacionados com sua instabilidade mecânica, não permite a determinação de duas ou mais espécies, o que é possível quando eletrodos "flow-through"\*<sup>45</sup> são utilizados.

\* é uma configuração de célula com volume morto muito pequeno e que pode ser adaptada para eletrodos onde a superfície sensora é plana.

. são predominantemente usadas com eletrodos comerciais.

As interferências são os problemas principais na determinação potenciométrica, assim como em outras técnicas utilizadas, porque os cianetos formam complexos muito fortes com a maioria dos metais de transição comuns<sup>60</sup>. A destilação é a maneira tradicional de remover interferentes, mas é desperdício de tempo. Um sistema de destilação tem sido acoplado com medições contínuas de cianeto<sup>61</sup>.

Difusão gasosa através de uma membrana, é uma técnica comumente usada em análises clínicas. Foi utilizada por Durst<sup>13</sup> na separação de ácido cianídrico (HCN) após tratamento ácido, e o cianeto determinado com eletrodo seletivo de prata. No entanto, apenas a determinação de cianeto total é possível por esse método.

Figuerola e colaboradores<sup>62</sup> estudaram a determinação seqüencial de cianeto livre e complexos metálicos de cianeto pouco estáveis. Neste estudo foram empregados eletrodos de membrana heterogênea por injeção em fluxo. Este sistema é relativamente complexo pois exige dois eletrodos íon-seletivos, dois registradores, dois potenciômetros e uma câmara de difusão gasosa. Além disso, segundo os autores, é menos reprodutível que os métodos espectrofotométricos.

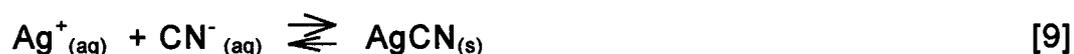
## 2.5- Mecanismo de Respostas de Eletrodos de Membrana Homogênea de AgI/Ag<sub>2</sub>S

O mecanismo de resposta de um eletrodo de membrana sugerido na literatura envolve os seguintes equilíbrios<sup>63</sup> :

1- equilíbrio de solubilidade;

2- equilíbrio de óxido-redução.

Os íons cianeto que estão em solução estabelecem um equilíbrio com o AgI, que depende da constante de solubilidade deste, conforme as equações abaixo:



A atividade dos íons prata proveniente da dissolução do AgI (considerando que  $a_{\text{I}^-}$  não mude), é dada por:

$$a_{\text{Ag}^+} \cong K_s(\text{AgCN})/a_{\text{CN}^-} \quad [10]$$

onde o  $K_s$  representa a constante de solubilidade do AgCN. Logo, percebe-se que a atividade dos íons prata não é fixa, visto que, esta muda em função da atividade dos íons cianeto que está sendo alterada ao longo das medidas, já que o  $K_s$  é uma constante em uma dada temperatura. Se o potencial aparece através da semi-reação:



e a atividade dos íons prata não é fixa, então haverá uma mudança no potencial, quando a atividade dos íons cianeto for alterada. A equação de Nernst para este sistema será:

$$E_{\text{ind}} = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,0592 \log a_{\text{Ag}^+} \quad (25^\circ \text{C}) \quad [12]$$

E como  $a_{\text{Ag}^+}$  depende de  $a_{\text{CN}^-}$ :

$$\Delta E_{\text{ind}} = \Delta E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,0592 \log K_s \times 1/a_{\text{CN}^-} \quad [13]$$

**CAPÍTULO - III**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

## PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1- MATERIAIS

#### 3.1.1- Equipamentos e Acessórios

O módulo de análise foi constituído de uma bomba peristáltica Ismatec modelo 7341-15 (velocidade fixa), equipada com tubos de Tygon® com diferentes diâmetros internos; tubos de polietileno (d.i. = 0,8 mm); três válvulas solenóides de três vias, marca Cole-Parmer; um potenciômetro Orion, modelo 720 A; eletrodo de referência Ag/AgCl com dupla junção (Cole Parmer modelo 5990-64); eletrodo indicador para cianeto (Orion modelo 94-06BN); eletrodo íon-seletivo tubular para cianeto, construído no laboratório; célula para adaptação do eletrodo indicador ao sistema de fluxos, câmara de difusão gasosa,<sup>13</sup> balança analítica Shimadzu AEG - 220; placa conversora analógico-digital MQI12PCC, (Microquímica Ltda); microcomputador 486 DX2-66, milivoltímetro Orion (modelo EA 920 e os demais equipamentos e vidrarias de uso rotineiro em laboratórios de química analítica.

Um programa desenvolvido em linguagem Turbo Pascal 7.0, especificamente para estas funções, possibilita o acionamento de válvulas solenóides, além de aquisição e tratamento de dados; milivoltímetro Orion, (modelo EA 920) e os demais equipamentos e vidrarias de uso rotineiro em laboratórios de química analítica.

Para os experimentos de TGA, foi empregado um analisador termogravimétrico (Shimadzu - TGA 50).

A sinterização das membranas sensoras foi efetuada em um forno tubular (Jung) de paredes de cerâmica refratária, em tubo de aço inox, com atmosfera controlada com fluxo contínuo de gás argônio.

### **3. 1. 2 - Confeção dos Eletrodos Íon-Seletivos Tubulares para Cianeto**

#### **3. 1. 2. 1 - Sulfeto de Prata**

O precipitado foi obtido a partir da mistura de duas soluções: a primeira, obtida com cerca de 2,21 g de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , dissolvidos em 100 mL de água deionizada, e a segunda, a partir de cerca de 4,25 g de  $\text{AgNO}_3$ , igualmente dissolvidos em 100 mL de água. Deve-se ter o cuidado de cobrir o bequer que encerra a solução de  $\text{AgNO}_3$  com papel laminado para evitar a decomposição fotoquímica dos sais de prata. A seguir, o precipitado é lavado com água deionizada, filtrado a vácuo e finalmente seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas.

#### **3.1.2.2 - Iodeto de Prata**

O precipitado de  $\text{AgI}$  foi obtido de forma semelhante ao anterior a partir de 4,15 g de  $\text{KI}$  e 4,25 g de  $\text{AgNO}_3$ .

Todos os precipitados foram moídos separadamente em moinho de bola de ágata por aproximadamente 72 horas, misturados para obter 50% em massa de  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ , e então pulverizados novamente no mesmo moinho por aproximadamente 24 horas.

O desenvolvimento destes eletrodos envolve várias etapas. Primeiramente foi soldado o condutor interno de um cabo coaxial a uma placa retangular de prata (1,5x3mm), Figura 6. A esta placa, foi perpendicularmente

colado um pequeno fragmento de membrana com aproximadamente 3x3mm (Figura 6). A referida cola deve possuir a propriedade de condução de eletricidade. Como não se dispunha no laboratório do produto comercial, fez-se uso de uma mistura de cola Araldite (sem a substância secante) e grafite, cujo agente endurecedor foi uma gota de HF 48% vertida sobre a mistura. A cola foi então deixada secando ao ar por 24 horas e em estufa a 60°C por mais 24 horas.

Após isso, todo conjunto foi encapsulado numa abertura realizada em um cilindro de acrílico com 1,0 cm de diâmetro e 7,0 mm de comprimento, e esta cavidade foi preenchida com resina não condutora (Araldite). Aguardou-se cerca de 24 horas para cura da resina e perfurou-se o cilindro perpendicularmente ao encapsulamento, e o furo de aproximadamente 0,8 mm de diâmetro interno atravessou a membrana sensora ao centro.

Para inseri-lo no sistema FIA, o módulo sensor tubular foi mantido em um suporte construído em acrílico (Figura 6).

### **3. 1. 2. 3 - Obtenção dos Discos de Membranas**

Os sensores utilizados na preparação das membranas dos eletrodos convencionais e tubulares de membrana cristalina homogênea foram obtidos prensando-se à vácuo aproximadamente 0,30g de  $Ag_2S/AgI$ , no Laboratório de Materiais da Engenharia Mecânica da UFSC, em pressões de 10, 15, 20, 25, 30 e 40 MPa. Fez-se uso de prensa hidráulica uniaxial e uma matriz de metal duro cilíndrica com diâmetro de 10 mm. Tendo como objetivo a avaliação da sensibilidade das membranas sensoras de acordo com a pressão, foram confeccionados inicialmente eletrodos de configuração convencional, devido a maior praticidade e rapidez de montagem: o cabo coaxial é soldado a uma placa

de prata (1,5×3mm), colada paralelamente à membrana com cola condutora, e este conjunto é envolto por um cilindro de vidro de 8mm de diâmetro. Os eletrodos foram avaliados pelo método clássico, onde a pressão igual a 25 MPa apresentou a melhor resposta. Pôde-se verificar que a pressão exerce influência decisiva sobre a sensibilidade, sendo provável que pressões muito elevadas prejudiquem o desempenho dos eletrodos. Para avaliar o comportamento das membranas frente ao aquecimento foi realizado ensaio preliminar com forno tubular tipo Lavoisier monitorando-se a perda de massa a cada 100°C. Este ensaio permitiu estabelecer o intervalo de aquecimento até 500°C para o experimento com aparelho TGA - 50 (Thermogravimetric Analyzer- Shimadzu).

#### **3. 1. 2. 4 - Polimento dos Sensores**

O polimento do eletrodo de configuração convencional é efetuado friccionando suavemente a extremidade do eletrodo numa lixa nº 100, para obter uma primeira regularização grosseira; em seguida, faz-se um polimento com uma lixa mais fina nº 13, e finalmente o polimento mais fino é conseguido com a utilização de uma fita de polimento (marca Orion). O polimento do eletrodo de configuração tubular foi conseguido passando-se suavemente alumina ( grânulo 0,05 m $\mu$ ) com um fio de algodão de diâmetro inferior a abertura do cilindro de acrílico.

#### **3. 1. 2. 5 - Construção da Célula de Fluxo**

Uma célula simples para adaptação de eletrodos seletivos

comerciais em sistemas de análises em fluxo, foi projetada e construída no próprio laboratório<sup>64</sup>. A célula de fluxo é composta basicamente por duas peças de acrílico unidas entre si por quatro parafusos (Figura 12).

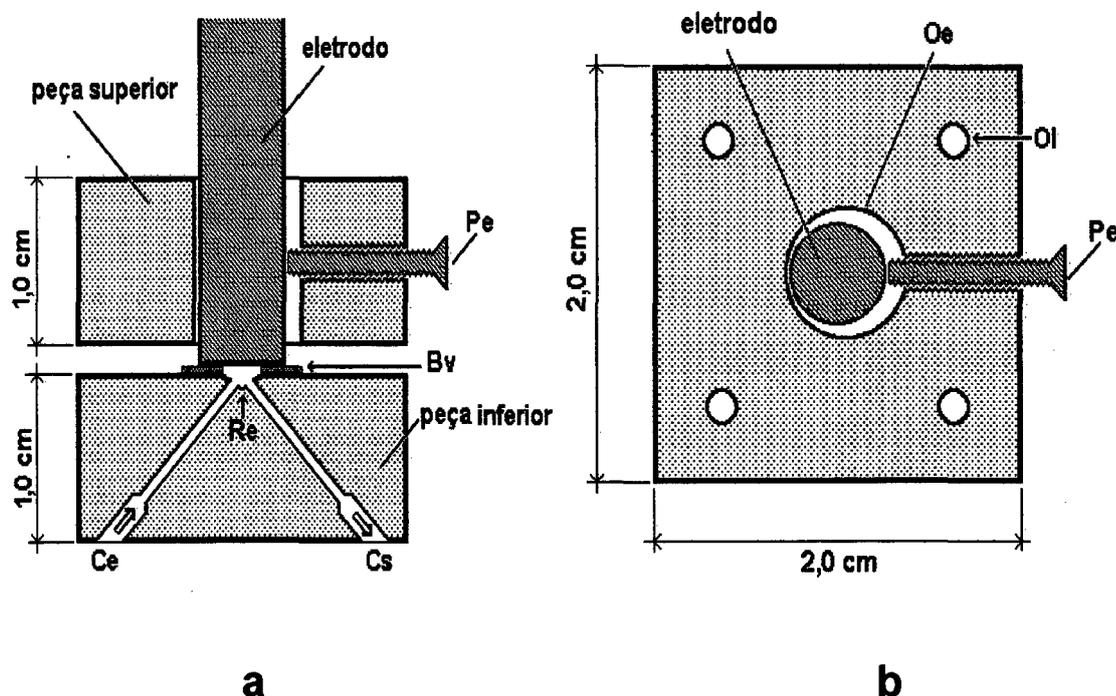


Figura 12: Célula de Fluxo. (a) Corte longitudinal, Bv = borracha de vedação, Ce = canal de entrada, Cs = canal de saída, Pe = parafuso do eletrodo, Re = rebaixo; (b) corte transversal da peça superior, Oe = orifício do eletrodo, Ol = orifício lateral, Pe = parafuso do eletrodo.

A peça superior possui um orifício lateral (Ol), com diâmetro igual 0,3 cm, para os parafusos de fixação da célula (não mostrados na Figura 12); um orifício central, com diâmetro igual 1,5 cm para passagem do eletrodo e um orifício lateral com rosca, para o parafuso de fixação do eletrodo Pe. O diâmetro interno do orifício central foi definido de forma a permitir que o eletrodo se encaixasse na célula.

A peça inferior possui também os quatro orifícios laterais **O<sub>l</sub>** alinhados com os mesmos da peça superior; um rebaixo **Re** no centro de sua superfície interna, com diâmetro de 3 mm e profundidade de 2 mm, que atua como câmara de contato entre a solução e a superfície sensível do eletrodo. Esta câmara fica conectada a dois canais transversais, ambos com diâmetro interno de 1 mm, sendo um para entrada **C<sub>e</sub>** e outro para a saída **C<sub>s</sub>** da solução.

Na montagem da célula, um anel de borracha **B<sub>v</sub>** (figura 12a) de espessura igual a 0,5 mm, foi colocado entre a superfície sensível do eletrodo e a peça inferior. Este anel possui um diâmetro de 10 mm e um orifício no centro com diâmetro igual ao do rebaixo (3 mm).

O projeto da célula proposta reduz a possibilidade de retenção de bolhas de ar na superfície sensível do eletrodo indicador. Seu pequeno volume morto, aliado ao ângulo de 90° entre os canais de entrada (**C<sub>e</sub>**) e saída (**C<sub>s</sub>**), possibilitam que o próprio fluxo transportador se encarregue de arrastá-las sem diminuir a sensibilidade das medidas. Seu pequeno volume morto não diminui a sensibilidade das medidas. Assim, recomenda-se este modelo de célula para métodos analíticos em fluxo, em que a utilização de eletrodos íon-seletivos e a sensibilidade constituem-se em parâmetros críticos. Quando bem ajustada, esta célula não apresenta vazamento de solução, fator indispensável no caso de amostras tóxicas como o cianeto. Esta célula pode ser construída usando-se apenas ferramentas comuns como furadeira, lima, serra, etc.

Uma das maiores vantagens apresentadas pela célula proposta é o fato desta permitir a adaptação de eletrodos destinados à análise em situação estacionária para sistemas em fluxo. Desta forma estes eletrodos podem ser utilizados nas duas condições. Já eletrodos em configuração tubular, por exemplo, não podem ser utilizados para determinações em situação estacionária.

### 3. 1. 3 - Soluções

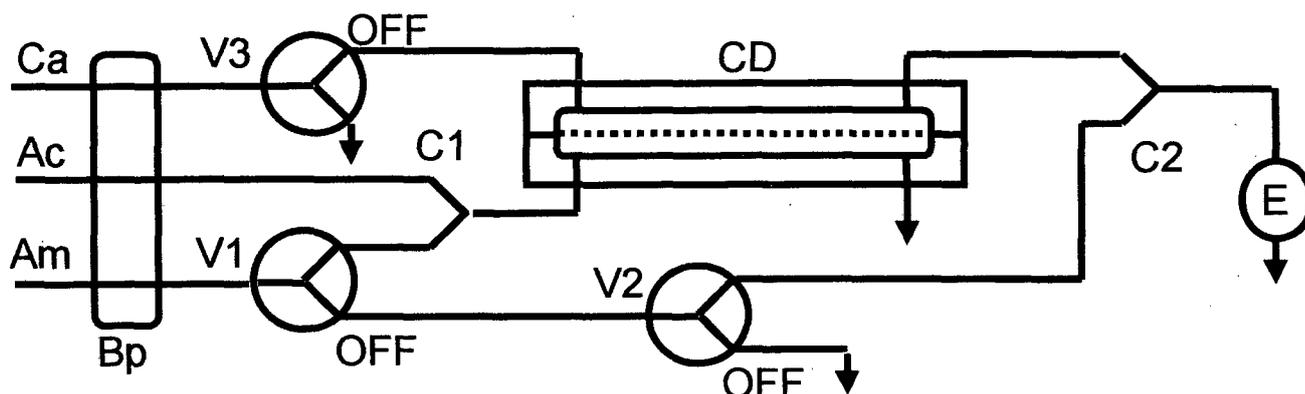
Todas as soluções foram preparadas com água destilada ou deionizada. A solução estoque de cianeto  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{CN}^-$  foi preparada pesando-se 0,65 g de KCN, dissolvendo-se em 50 mL de água, adicionando-se 1 mL de NaOH  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  e completando-se o volume para 100 mL. A partir dessa, foram preparadas soluções analíticas de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-3}$  e  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{CN}^-$  mantendo o pH em torno de 11,5 com NaOH. Diariamente, antes de iniciar os experimentos, determinava-se o pH destas soluções empregando-se eletrodo de vidro e um potenciômetro com resolução 0,01 unidades de pH.

A solução transportadora utilizada foi obtida diluindo-se 100 vezes a solução analítica  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$  e ajustando-se o pH para 11,5 com uma solução 5M de NaOH.

## 3. 2- MÉTODOS

### 3. 2. 1- Descrição do Processo de Fluxos

A Figura 13 apresenta o diagrama de fluxos, para a determinação do cianeto livre e total. No processo 1, para determinação do cianeto livre, as válvulas V2 e V3 (Figura 13) são acionadas simultaneamente, obtendo-se a injeção direta da amostra no fluxo transportador. O acionamento da válvula V3, provoca a interrupção do fluxo transportador, enquanto o acionamento de V2, produz a injeção da amostra através da confluência C2. Assim quando as válvulas V2 e V3 são desligadas, ocorre a formação de uma zona de amostra cujo volume depende do tempo de acionamento destas válvulas.



**Figura 13 - Diagrama de fluxo do sistema de análise por injeção em fluxo. Linha da amostra (Am), linha do carregador (Ca) e linha do ácido (Ac). E é o detector potenciométrico, C1 e C2 são as confluências, CD é a câmara de difusão gasosa com PTFE e V1, V2 e V3 são as válvulas solenóides de três vias e E é o detector potenciométrico.**

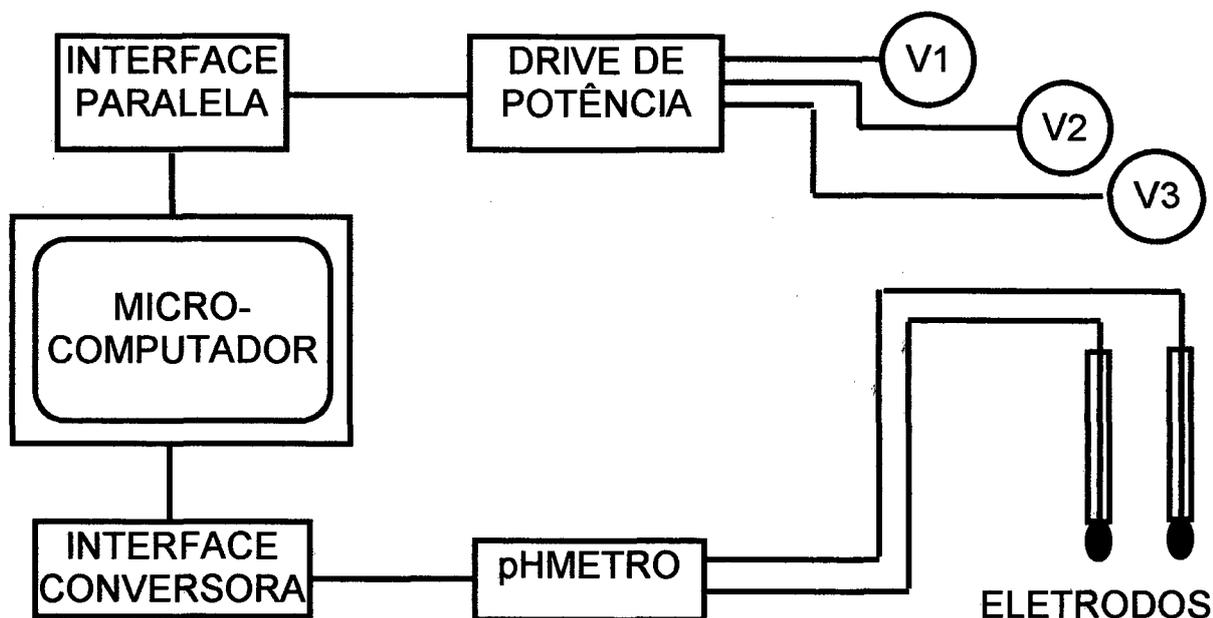
No processo 2 para a determinação do cianeto total, apenas a válvula V1 é acionada, confluindo-se a amostra com um fluxo de ácido sulfúrico através da confluência C1. Isto provoca a liberação de HCN, que é permeado através de uma membrana de PTFE na câmara de difusão gasosa (CD). Do outro lado da câmara de difusão gasosa, o HCN é convertido em  $\text{CN}^-$  pelo transportador, composto por solução de NaOH. O  $\text{CN}^-$  formado é determinado pelo mesmo ISE em ambos os processos.

Para se quantificar as duas espécies de cianeto em uma amostra, deve-se fazer duas curvas analíticas distintas, sendo uma para a determinação de cianeto livre e outra para a determinação de cianeto total.

Após a montagem do sistema, a etapa seguinte consistiu em definir e otimizar as condições de análise para o sistema proposto e o aperfeiçoamento da técnica de construção dos eletrodos.

### 3. 2. 2. Descrição do Processo de Automação

O diagrama esquemático do circuito que possibilita a automação dos procedimentos descritos está representado na Figura 14.



**Figura 14 - Sistema computadorizado de controle de válvulas solenóide (Vs) e leitura de placa conversora A/D.**

Os componentes básicos necessários à automação dos processos são: uma placa conversora analógico-digital, que permite uma conversão dos sinais obtidos com as medidas para tratamento no microcomputador; uma placa paralela (saída de dados do microcomputador para impressora - RS 232), a qual, com auxílio de um "drive" de potência, permite o acionamento das válvulas solenóides. O "drive" de potência é do tipo "home made", composto basicamente por uma fonte de alimentação própria e o circuito integrado ULN2004.

Os sinais lidos pelo potenciômetro a partir do sistema de eletrodos, são enviados à placa conversora analógico-digital e adquiridos pelo programa. Simultaneamente a este processo, um arquivo de dados é criado em disco e o fiagrama é apresentado na tela do computador em tempo real.

O programa para controle de acionamento de válvulas, aquisição de dados e tratamento matemático foi elaborado em linguagem Turbo Pascal® versão 7.0, de acordo com o fluxograma da Figura 15. A rotina básica de leitura e conversão da placa A/D foi feita em linguagem “assembler” (código de máquina), permitindo até 20000 leituras por segundo. O tempo de acionamento das válvulas pode variar desde 1 milissegundo até cerca de 10 minutos. No decorrer do experimento, após cada leitura realizada, o dado convertido é apresentado no monitor, fornecendo como resultado o próprio fiagrama. Dois arquivos de dados (formato ASCII), um contendo o fiagrama e o outro contendo os valores de máximo de cada injeção, são salvos em disco para posterior tratamento matemático.

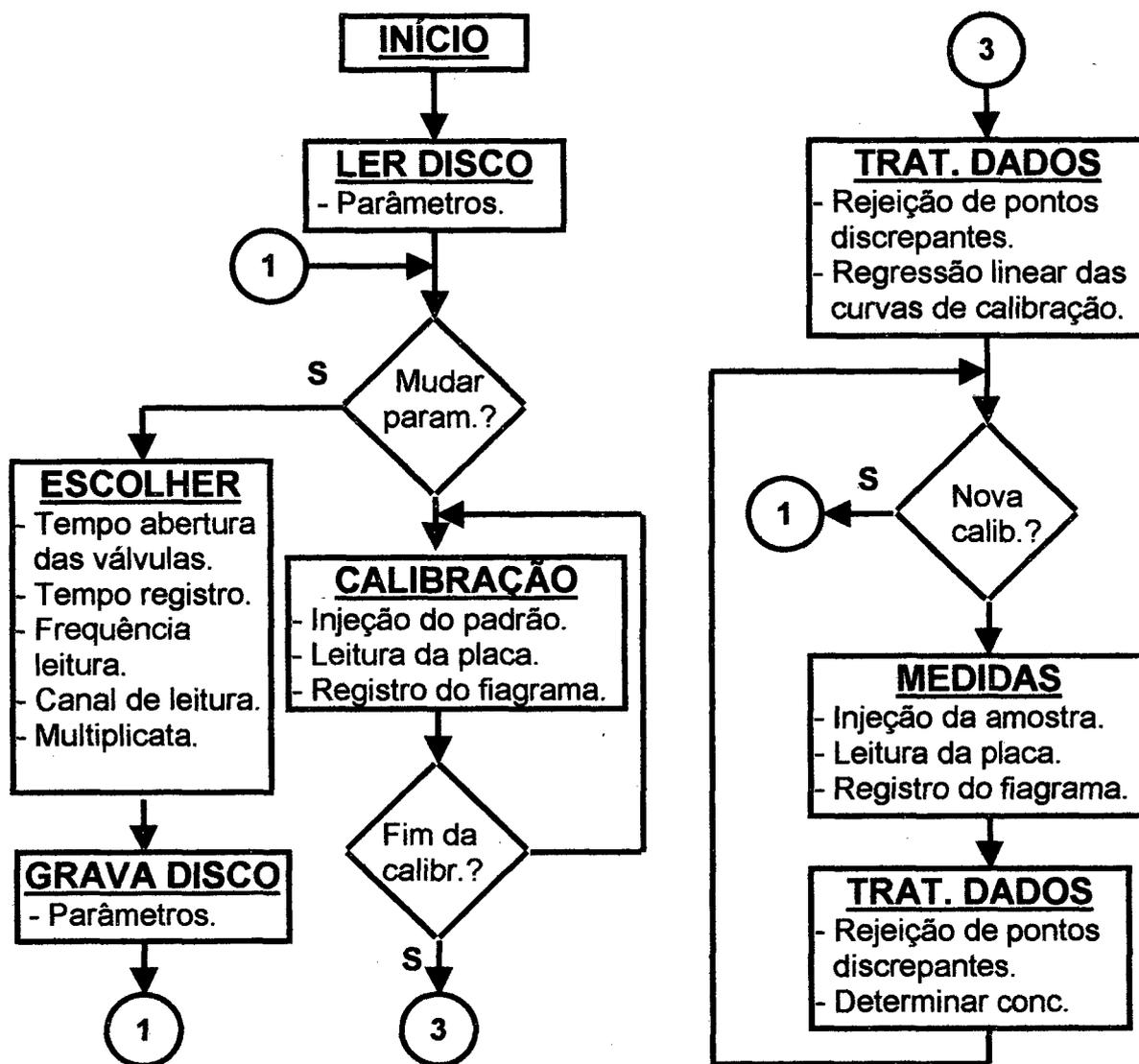


Figura 15 - Fluxograma do algoritmo do programa de controle, leitura e tratamento de dados.

### 3. 2. 3- Otimização das Condições de Análise

#### 3. 2. 3. 1- Influência do Volume Injetado da Amostra

O sistema de análise por injeção em fluxo, desenvolvido para determinação de cianeto livre e total, utiliza, para injeção da amostra, válvulas solenóides acionadas por microcomputador. O uso de válvulas permite a mudança do volume injetado por alteração do tempo de acionamento das mesmas.

O estudo do efeito do volume de amostra injetada no sistema proposto foi realizado por intermédio de uma solução  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$ , variando o tempo de abertura das válvulas em 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 segundos para ambos os processos.

#### 3. 2. 3. 2- Efeito da Vazão do Transportador

A vazão do transportador também afeta a magnitude do sinal analítico, além da velocidade analítica ; logo este estudo foi realizado para verificar qual a vazão do carregador em que há uma menor atenuação do sinal analítico em que o tempo de renovação da superfície do eletrodo seja a menor possível, tendo dessa forma uma boa relação entre a velocidade e a magnitude do sinal analítico e o efeito de memória.

Este estudo foi realizado por meio da mudança da vazão do fluido transportador nas seguintes vazões; 7,2; 4,2; 3,6 e  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Para cada vazão variou-se a concentração das soluções analíticas de cianeto nos valores de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , obteve-se curvas (potencial x

concentração de cianeto nas diversas vazões), nas quais pode-se avaliar os resultados e escolher a vazão ótima.

### **3. 2. 3. 3- Influência da Concentração de Cianeto no Transportador**

Após alguns testes, verificou-se que era necessário adicionar uma pequena concentração de cianeto no transportador, motivando um estudo a fim de avaliar o que ocorre com o sistema em presença de maior ou menor concentração deste.

Este estudo foi realizado com o íon cianeto em concentrações de 0,0;  $1,0 \cdot 10^{-7}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-6}$  e  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> no transportador. Para cada concentração de cianeto no transportador, varia-se a concentração das soluções analíticas de cianeto nos valores de  $1,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$  e  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>. A concentração de cianeto adicionada no transportador, nos experimentos posteriores, foi escolhida em função da restauração da linha base e da concentração de cianeto normalmente encontrada nas amostras.

### **3. 2. 3. 4- Diagrama de Reilley**

A influência na resposta do eletrodo com a variação do pH, foi estudada por meio do diagrama de Reilley, (curva de diferença de potencial versus pH). Para realizar este estudo, usou-se o diagrama de fluxo que encontra-se representado na Figura 13. Neste sistema, a solução tampão é adicionado no reagente. O estudo foi realizado com soluções analíticas de cianeto nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-3}$  e  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, em presença de regulador de força iônica, no intervalo de pH entre 7,0 a 13,0. A força iônica foi ajustada com  $0,1$  mol L<sup>-1</sup> de KNO<sub>3</sub>. O cianeto de fundo

necessário para estabilizar o sistema, adicionado no transportador foi  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. As mudanças de pH foram feitas interrompendo-se o fluxo do transportador e adicionando-se microvolumes de uma solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH no frasco do tampão. As leituras de pH foram feitas com um eletrodo de vidro combinado, recolhendo uma fração de solução transportadora no descarte. Para cada valor de pH registraram-se os valores de  $\Delta E$  em mV e construíram-se curvas analíticas ( $\Delta E \times \log [CN^-]$ ).

### **3. 2. 3. 5- Influência da Temperatura**

O efeito da temperatura também foi investigado, pois mudanças na temperatura do sistema produz variações no potencial de uma célula potenciométrica, conforme se verifica pela equação de Nernst. Para este estudo todas as soluções a serem usadas (soluções analíticas, transportador, reagente combinado: regulador de força iônica + cianeto de fundo e tampão), foram colocadas em um banho termostaticado, sendo a temperatura de trabalho monitorada entre 15 e 30 °C. Nota-se que a temperatura deve ser tomada no instante da saída da solução da célula de fluxo.

### **3. 2. 3. 6- Tempo de Resposta**

O tempo de resposta será determinado injetando-se a amostra a volume infinito, ou seja, utilizando um tempo de abertura das válvulas solenóides de 10 s. O tempo de resposta será então calculado, sendo considerado como tal, o tempo gasto para alcançar 95% do valor de pico, que é a média de tempos de resposta determinada para várias concentrações de cianeto no fluido transportador.

Fixou-se como transportador NaOH  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CN}^{-}$   $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e injetaram-se as soluções analíticas  $1,0 \cdot 10^{-2}$  e  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em cianeto, para o transportador NaOH +  $\text{CN}^{-}$   $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O oposto também foi feito fixando-se uma alta concentração de cianeto no transportador,  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e injetando uma solução analítica de baixa concentração em cianeto,  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

### **3. 2. 3. 7- Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (L.I.R. L.) e Limite Prático de Detecção (L.P.D.)**

Segundo a IUPAC,<sup>35</sup> a curva de calibração de um eletrodo seletivo consiste na representação gráfica da variação da diferença de potencial entre o eletrodo seletivo e o eletrodo de referência, em função do logaritmo da atividade (ou da concentração) do íon primário. Geralmente é possível distinguir três zonas numa curva de calibração (Figura 4).

A determinação desses limites (L.I.R.L. e L.P.D.) foi feita utilizando esta metodologia, por meio da avaliação da resposta do eletrodo nas seguintes soluções:  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em cianeto. As condições de análise foram: temperatura ambiente em torno de 25 °C, força iônica  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , cianeto de fundo  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e pH 11,5 no transportador.

### 3. 2. 3. 8- Determinação do Tempo de Vida

O tempo de vida foi estudado por meio de curvas analíticas realizadas diariamente, através das quais se verificaram a inclinação (resposta do eletrodo) e o coeficiente de correlação linear dessas curvas. O desvio padrão relativo também foi avaliado por meio da determinação dos íons cianetos em uma das soluções analíticas 10 vezes/dia.

### 3. 2. 3. 9- Estudo de Interferentes

Tendo realizado o estudo das condições experimentais, estas foram fixadas e partiu-se então para o estudo dos interferentes e posterior análise das amostras. Este estudo foi realizado nas seguintes condições:

- volume de amostra: 100 $\mu$ L e 140 $\mu$ L ( t=2s e 3s para o processo 1 e 2 respectivamente);

- pH: 11,5;

- vazão do carregador: 5,5 mL min<sup>-1</sup>;

- concentração do regulador de força iônica: 1,0 . 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>;

- concentração de CN<sup>-</sup> no transportador: 1,0 . 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>;

- temperatura: ambiente (25 °C);

Além da investigação dos possíveis interferentes -sulfato, carbonato, brometo, cloreto, iodeto, sulfeto, fosfato, tiocianato-, determinou-se também os coeficientes de seletividade potenciométricos. Para este estudo foi, utilizado o das soluções misturadas (serjant)<sup>65</sup>, que consiste em fixar a concentração do

interferente nas medidas de  $E_{célula}$  variando a atividade do íon a ser determinado.

O diagrama de fluxo proposto está representado na Figura 17. Os possíveis interferentes foram adicionados ao sistema em  $i$  e as soluções analíticas de  $CN^-$  confluíram com os possíveis interferentes na razão de 1:1.

Inicialmente, fez-se uma curva de referência onde em  $i$  adicionou-se água. Esta confluuiu com as soluções analíticas de  $CN^-$  nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol  $L^{-1}$ , e logo após, as outras curvas foram feitas sendo adicionado em C1 o interferente a ser estudado, nas concentrações:  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol  $L^{-1}$ . Como as soluções analíticas e interferentes confluem na razão de 1:1, as concentrações das mesmas eram exatamente o dobro das concentrações descritas acima.

### **3. 3- AMOSTRAS**

As amostras utilizadas fazem parte de um projeto de análise de efluentes de fecularias, realizado a partir de experimentos em vários pontos de coleta de uma fecularia localizada no município de Tubarão, e de outra localizada no município de Blumenau, no Estado de Santa Catarina, que processam respectivamente, em torno de 10 e 2 toneladas/dia de raízes de mandioca.

#### **3. 3. 1- Preparo das Amostras**

Todas as amostras foram coletadas e acondicionadas a aproximadamente  $10^{\circ}C$ . Em seguida diluiu-se a 1:25 (v/v), transferiu-se para Erlenmeyer de 25 mL, tampou-se e agitou-se continuamente por alguns minutos. A seguir filtrou-se

(filtração comum com papel de filtro Whatman 125mm) e, recebeu-se em balões de 100 mL.

### 3. 3. 2- Determinação pelo Método Proposto

Após a otimização do sistema procedeu-se à análise de dez amostras de resíduos de fecularias (Tabela 12). Para isto algumas mudanças no diagrama de fluxo projetado anteriormente foram feitas (Figura 16).

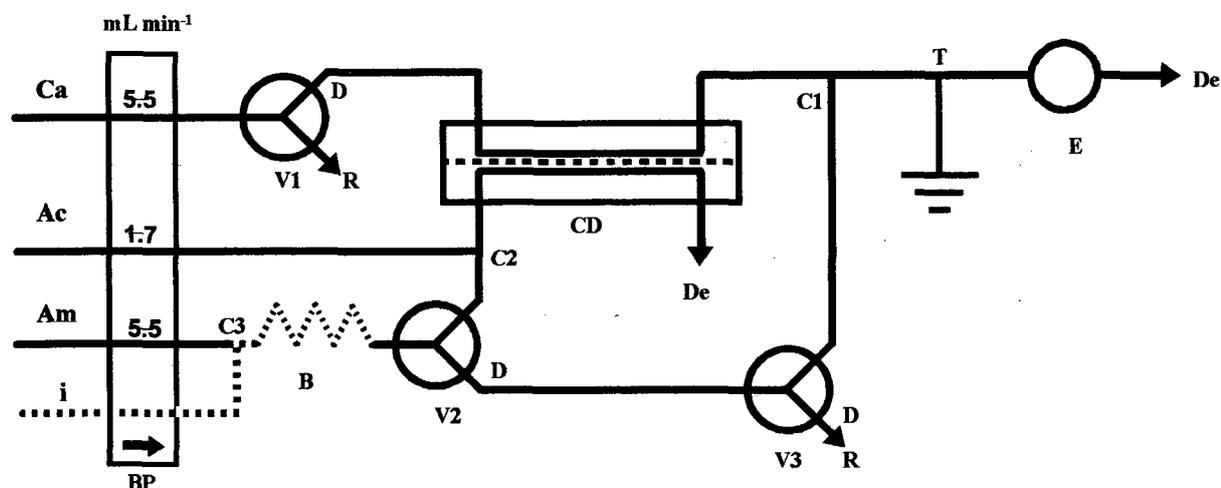


Figura 16 - Diagrama de fluxos do sistema FIA. Linha da amostra (Am), linha do carregador (Ca) e linha do ácido (Ac). E é o detector potenciométrico, C1, C2 e C3 são as confluências, CD é a câmara de difusão gasosa com PTFE, BP é a bomba peristáltica, V1, V2 e V3 são as válvulas solenóide de três vias, T é o fio terra, i são os reagentes que foram adicionados ao sistema para estudos posteriores, B é a bobina de homogeneização e De é o descarte.

As medidas foram realizadas nas seguintes condições:

- temperatura: ~ 25 °C;
- vazão: 5,5 mL min<sup>-1</sup>;
- volume de amostra: 100 µL e 140 µL;
- pH: 11,5.

### 3. 3. 3- Avaliação do sistema

O sistema de fluxos proposto foi avaliado inicialmente empregando eletrodo íon-seletivo comercial (Orion). Para tal, foram efetuadas as determinações de CN<sup>-</sup> e HCN em amostras sintéticas em diferentes valores de pH e mesma concentração de cianeto total, o qual foi fixado em 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>. Foram empregados diferentes valores de pH com o objetivo de se produzir uma variação na razão entre as concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN. Para tanto, considerou-se o pK<sub>a</sub> do HCN em solução aquosa (pK<sub>a</sub> = 9,14) e calculou-se pela equação 12 os valores de pH necessários para se obter razões de [CN<sup>-</sup>]/[HCN] iguais a 1/100, 1/10 e 10/1.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{CN}^-]/[\text{HCN}] \quad [12]$$

Pelos cálculos realizados obteve - se:  $\text{pH}_{(1/100)} = 7,14$ ;  $\text{pH}_{(1/10)} = 8,14$  e  $\text{pH}_{(10/1)} = 10,14$ .

Estas mesmas amostras, foram submetidas a determinações pelo método proposto e pelo método potenciométrico convencional, para fins de comparação de resultados. Em ambos os métodos, a concentração de HCN não foi determinada diretamente, já que seu valor foi obtido pela diferença entre a concentração de cianeto total e a concentração de CN<sup>-</sup>. Para comparar as

precisões entre os dois métodos, todas as determinações foram feitas em seis replicatas.

Para as determinações destas duas espécies pelo método proposto, utilizaram-se três injeções consecutivas, considerando-se o valor de potencial médio. Injeções em triplicatas também foram utilizadas na obtenção das duas curvas analíticas.

### **3. 3. 4 - Análise de Ferro pelo Método Corimétrico (ASTM)**

Determinações de ferro, em amostras de água residuais de feculárias, foram realizadas pelo método colorimétrico, com o objetivo de avaliar o grau de complexação de cianeto com este metal<sup>12</sup>.

### **3. 3. 5 - Análise pelo Método Padrão (ASTM)**

Com o objetivo de avaliar o método proposto, quanto à praticidade e confiabilidade dos resultados, procedeu-se à análise de amostras reais (resíduos de feculárias ) pelo método padrão (ASTM)<sup>12</sup>.

**CAPÍTULO - IV**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

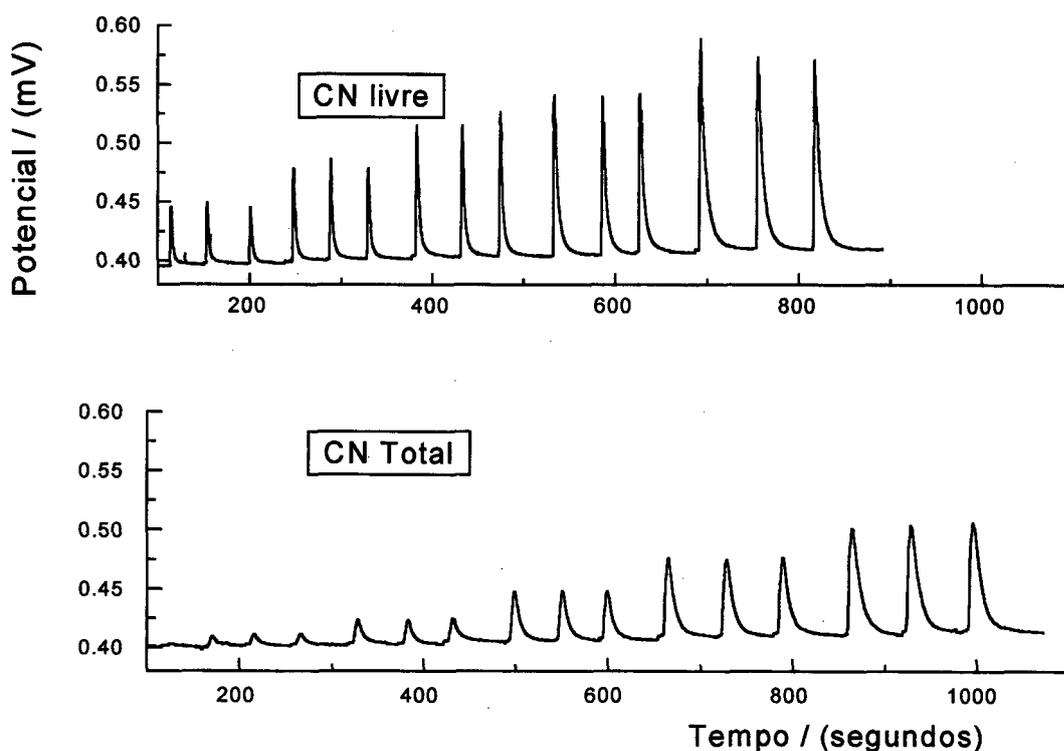
### 4.1- Avaliação do Sistema Inicial

Os primeiros estudos realizados com o sistema da Figura 13 mostraram-se pouco promissores, tendo-se em vista a instabilidade da linha base.

Para contornar este problema, optou-se por aterramento do canal analítico, eliminando eventuais cargas estáticas, e também pela adição de cianeto no transportador, estabilizando as leituras (Figura 17). Com essas medidas, o problema foi minimizado, mas não resolvido por completo.

Levantou-se a hipótese de que o problema seria o eletrodo de trabalho (AgI/Ag<sub>2</sub>S). Sendo assim, resolveu-se fazer um polimento mais efetivo da membrana e estudar a concentração e o tempo de condicionamento. De fato, experimentos subseqüentes demonstraram a eficiência do polimento do eletrodo e o estudo do condicionamento do mesmo. Tal eficiência foi observada na forma de leituras estáveis e mais rápidas, além da ausência de flutuações de linha base.

A estabilidade da linha base e a repetibilidade das injeções podem ser avaliadas observando-se a Figura 18, a qual, apresenta os registros de potencial vs tempo (fiagramas), para os dois processos do método proposto, empregando o eletrodo comercial (Orion).



**Figura 18 - Diagramas dos dois processos, obtidos com 5 soluções analíticas e injeções em triplicata.**

Após avaliação estatística, obteve-se as seguintes funções referente às curvas analíticas para os processos 1 e 2 respectivamente:  $Y_1 = 687,897 + 59,077 X$ , e  $Y_2 = 615,465 + 51,595 X_2$ . Estas curvas apresentaram uma boa linearidade, confirmada pelos seus respectivos coeficientes de correlação  $r_1 = 0,998$  e  $r_2 = 0,996$ . O limite inferior de detecção foi de aproximadamente  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para ambos os processos.

As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam os resultados obtidos nos experimentos realizados para avaliação do desempenho do equipamento.

Tabela 4 - Concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN na razão aproximada de 1/100 (pH 7) determinadas pelo método potenciométrico convencional e pelo método proposto ( 6 replicatas para ambos os métodos).

Espécies químicas	Método estacionário		Método proposto		Diferença % método
	mol L <sup>-1</sup>	RSD%	mol L <sup>-1</sup>	RSD%	
CN <sup>-</sup>	(1,57 ± 0,01) 10 <sup>-6</sup>	0,6	(1,58 ± 0,02) 10 <sup>-6</sup>	1,3	+0,764
HCN	(98,4 ± 0,5) 10 <sup>-6</sup>	0,51	(98,4 ± 0,5) 10 <sup>-6</sup>	0,5	-0,012

Tabela 5 - Concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN na razão aproximada de 1/10 (pH 8) determinadas pelo método potenciométrico convencional e pelo método proposto ( 6 replicatas para ambos os métodos).

Espécies químicas	Método estacionário		Método proposto		Diferença % método
	mol L <sup>-1</sup>	RSD%	mol L <sup>-1</sup>	RSD%	
CN <sup>-</sup>	(1,13 ± 0,01) 10 <sup>-5</sup>	0,9	(1,15 ± 0,05) 10 <sup>-5</sup>	2,3	+1,769
HCN	(8,87 ± 0,04) 10 <sup>-5</sup>	0,45	(8,85 ± 0,09) 10 <sup>-5</sup>	1,0	-0,225

Tabela 6 - Concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN na razão aproximada de 10/1 (pH 10) determinadas pelo método potenciométrico convencional e pelo método proposto ( 6 replicatas para ambos os métodos).

Espécies químicas	Método	RSD%	Método	RSD%	Diferença % método
	estacionário mol L <sup>-1</sup>		proposto mol L <sup>-1</sup>		
CN <sup>-</sup>	(9,10 ± 0,04) 10 <sup>-5</sup>	0,4	(9,12 ± 0,08) 10 <sup>-5</sup>	0,8	+0,219
HCN	(0,90 ± 0,01) 10 <sup>-5</sup>	1,1	(0,88 ± 0,01) 10 <sup>-5</sup>	1,1	-2,444

Comparando-se as concentrações das espécies CN<sup>-</sup> e HCN determinadas pelos dois métodos, observa-se uma boa concordância entre os resultados nas três razões estudadas (tabelas 4, 5 e 6). A diferença percentual entre estes métodos pode ser observada na última coluna destas tabelas. Nesta coluna observa-se que nas três razões estudadas ocorreram diferenças positivas em relação à concentração de CN<sup>-</sup>, e negativas em relação à concentração de HCN. Isto não é muito significativo, pois, na maioria dos casos, os valores das diferenças são menores do que as próprias incertezas associadas aos resultados. Estes resultados indicam uma boa exatidão do método proposto em relação ao método potenciométrico convencional. Aplicando-se teste t, obteve-se um nível de confiabilidade de 95%.

#### 4.2- Aperfeiçoamento da Técnica de Construção dos Eletrodos

A técnica usada na construção dos eletrodos seletivos a íons cianeto foi descrita anteriormente<sup>38</sup> e consistiu na aplicação direta do sensor sobre o suporte de resina condutora.

Verifica-se que a compactação das membranas sensoras em diferentes pressões (15, 25 e 30 Mpa) realmente resultou em eletrodos seletivos ao íon  $\text{CN}^-$ , de configuração convencional, de sensibilidade bastante diferenciada, conforme pode ser verificado através dos coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas com o sistema de fluxo proposto para ambos os processos estudados, (Tabela 7).

**Tabela 7 - Valores de coeficientes angulares em diferentes pressões de compactação das membranas sensoras.**

Pressão (Mpa)	S ( mV) <sup>a</sup>	S (mV) <sup>b</sup>
15	52,3	47,5
25	53,8	49,5
30 <sup>c</sup>	50,6	46,3

a- calibração obtida no intervalo de concentrações de  $\text{CN}^-$  ( $1,0 \cdot 10^{-2}$  -  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol . L<sup>-1</sup>) pelo processo 1.

b- calibração obtida no mesmo intervalo de concentrações pelo processo 2.

c- relativo ao estudo com estereato de zinco.

Os coeficientes angulares da melhor curva obtida é de 53,8 e 49,5 mV respectivamente para os processos 1 e 2, para uma pressão de 25 Mpa de compactação. Estes valores foram inferiores ao valor teórico de 58,0 mV, a 25 °C, obtido a partir da equação de Nernst para a concentração dos íons  $\text{CN}^-$ . A compactação em pressões inferiores a 25 °C prejudica o

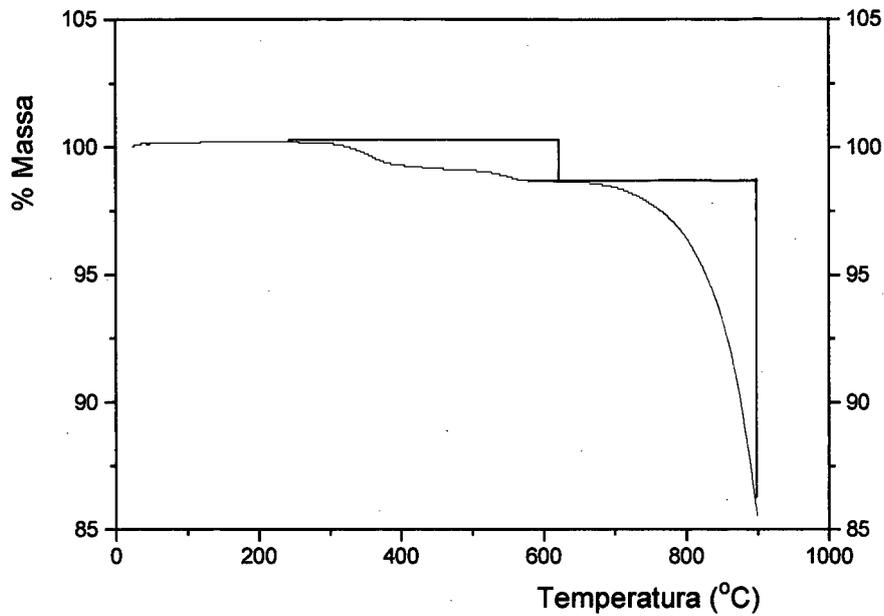
desempenho dos eletrodos, como pode ser observado pelos coeficientes angulares mostrados na tabela 7. A compactação a pressões de 30 Mpa, torna a membrana quebradiça e de difícil confecção do eletrodo.

Para evitar rachaduras na membrana durante a compactação a pressões mais elevadas, foi utilizado um lubrificante (estereato de zinco). Contudo, foi observado que o emprego deste agente interfere na resposta analítica do eletrodo, fato observado pelo coeficiente angular da curva analítica obtida com este eletrodo para ambos os processos estudados. É importante salientar porém, que este lubrificante é eliminado por volatilização quando a membrana é submetida ao processo de sinterização, não provocando interferência, portanto, nas determinações subsequentes, quando este procedimento for aplicado.

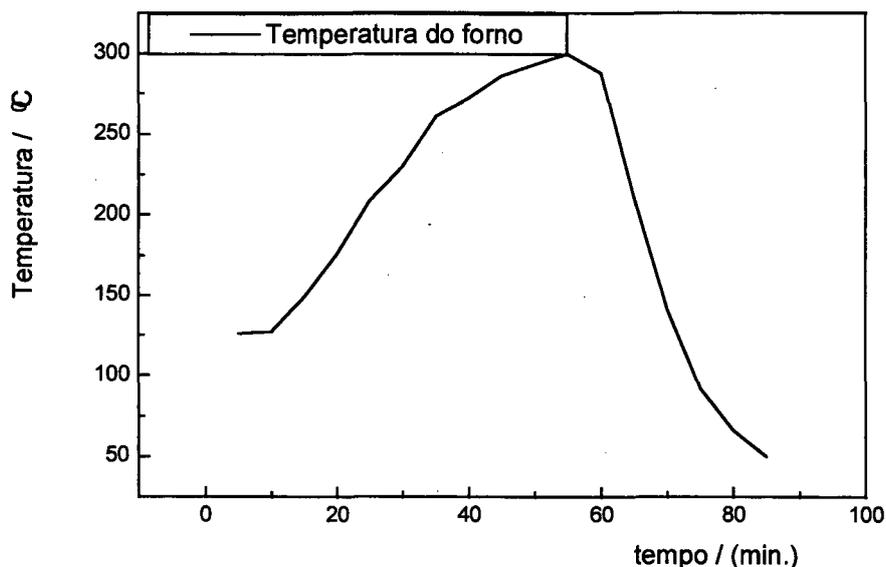
As curvas analíticas obtidas deixam nítida a existência de uma relação entre pressão de compactação das membranas e sensibilidade dos eletrodos.

Em estudo realizado com o aparelho TGA-50 (Figura 19), foram demonstradas as particularidades das membranas de AgI/Ag<sub>2</sub>S frente a temperatura. A finalidade deste experimento era estabelecer um intervalo de temperatura adequado para realização da sinterização das membranas sensoras.

A membrana de AgI/Ag<sub>2</sub>S fundiu parcialmente a aproximadamente 500°C, mas já a 250°C apresentava perda de massa. Em função disso, o tratamento térmico das membranas por sinterização (Figura 20) foi realizado em um intervalo de temperaturas de 200 a 250°C. Os resultados obtidos para os dois processos (cianeto livre e total) demonstraram melhor resposta quando os eletrodos foram submetidos ao processo de sinterização, como pode ser verificado pelas equações analíticas obtidas de  $Y_1 = -677,575 - 56,59048 X_1$  e  $Y_2 = -615,46503 - 51,59353 X_2$ , as quais apresentaram valores de diferença de potencial mais próximos do valor teórico estabelecido pela equação de Nernst.



**Figura 19 - Análise Termogravimétrica (TGA - 50) realizada com a membrana sensora de  $Ag_2S/AgI$  e que estabeleceu a temperatura de sinterização de 250 °C.**



**Figura 20 - Tratamento térmico das membranas sensoras de  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$  a aproximadamente  $250^\circ\text{C}$ , em forno tubular (Jung) de paredes de cerâmica refratária, em tubo de aço inox.**

Um dos problemas verificados com o emprego dos eletrodos confeccionados foi que estes apresentavam um tempo de resposta ligeiramente mais longo que o da unidade comercial. Esta desvantagem pode ser atribuída ao fato de que a técnica de construção empregada não possibilita a obtenção de superfícies de membranas tão lisas quanto necessário, evitando a retenção de pequenos volumes de solução. Quando se muda o eletrodo de solução, a homogeneização da camada de líquido na superfície da membrana demora, o que aumenta o período de tempo necessário para atingir novo estado de equilíbrio entre a membrana e a solução, diminuindo a velocidade de resposta.

Por esta razão, utilizando-se a técnica descrita em 3.1.2.4., passou-se a preparar eletrodos com membranas polidas. Verificou-se que estas unidades

Por esta razão, utilizando-se a técnica descrita em 3.1.2.4., passou-se a preparar eletrodos com membranas polidas. Verificou-se que estas unidades apresentaram um comportamento mais satisfatório, quer em termos de velocidade de resposta, quer na própria sensibilidade, em relação as unidades não-polidas. Esta etapa de polimento se mostrou também adequada no estudo de interferências. Neste processo, a membrana era “envenenada” por deposição de um precipitado mais solúvel do que o nela existente, voltando a responder normalmente após o polimento.

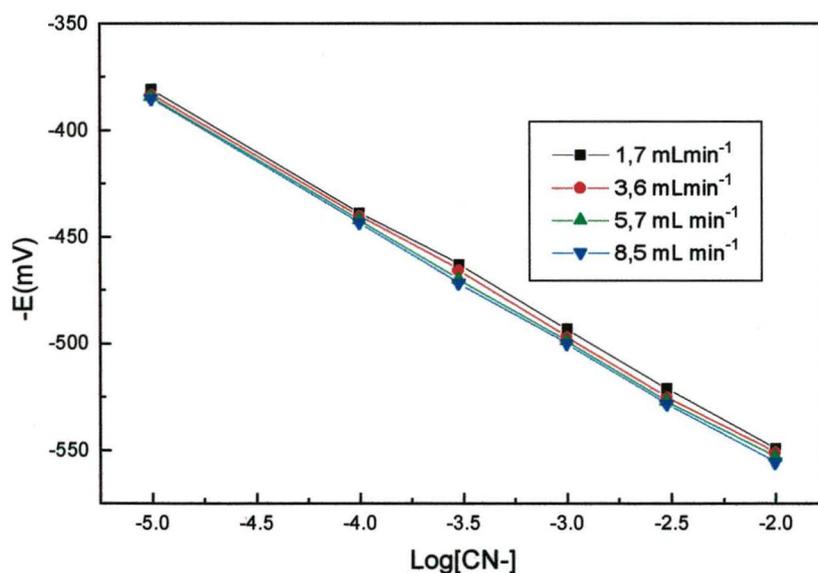
### **4.3- Otimização das Condições de Análise**

#### **4.3.1- Influência do Volume de Amostra Injetado**

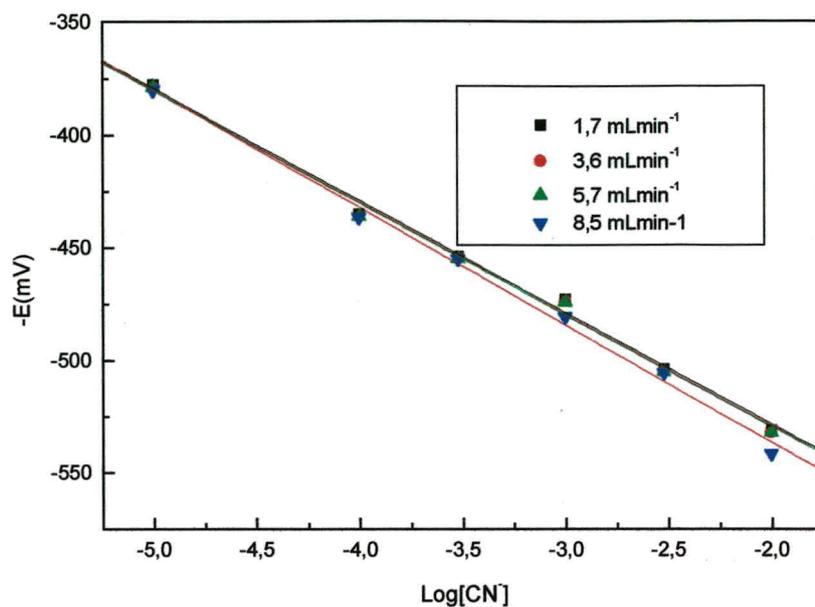
Com relação ao volume de solução injetado, optou-se por tempo de abertura da válvula solenóide  $V1 = 2s$  (cerca de  $100\mu L$ ) e  $V2 = 3s$  (cerca de  $140\mu L$ ), respectivamente para os processos 1 e 2, o que corresponde a um coeficiente de dispersão de aproximadamente 1,3 e 1,6. Embora tempos de abertura das válvulas solenóides de 4 e 5 s tenham proporcionado valores de potenciais maiores, a limpeza do sistema era muito lenta, diminuindo assim a velocidade analítica. Com o decréscimo do volume injetado (menor que  $100\mu L$ ), os sinais da solução analítica de  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  diminuíram 70 %, em alguns casos, chegaram a não ser mensuráveis. Deste modo, injetando-se aqueles volumes selecionados, para os processos 1 e 2, obteve-se boa relação entre o sinal e a velocidade analítica, esta última, na ordem de 30 amostras por hora.

### 4.3.2- Influência da Vazão do Transportador

Os efeitos das variações de tempo de residência das soluções analíticas no sistema foram investigados, e os resultados estão apresentados nas figuras 21 e 22. Uma análise destas figuras revela que, em se aumentando a vazão do transportador de 1,7 para 5,5 mL min<sup>-1</sup>, não há aumento significativo de sinal analítico. Somente quando a vazão é aumentada para 8,5 mL min<sup>-1</sup>, nota-se um pequeno incremento no sinal observado. Como esse incremento é muito pequeno para ambos os processos, e a velocidade das análises é a mesma que a obtida para 5,5 mL min<sup>-1</sup> (30 amostras por hora), esta última passou a ser utilizada nos experimentos posteriores.



**Figura 21 - Influência da vazão do transportador.** Curvas analíticas obtidas com soluções de CN<sup>-</sup> nas concentrações de 1,0 . 10<sup>-5</sup> a 1,0 . 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, utilizou-se como carregador NaOH + CN<sup>-</sup> 1,0 . 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, sendo o volume injetado das soluções analíticas de 125µL para o processo 1.

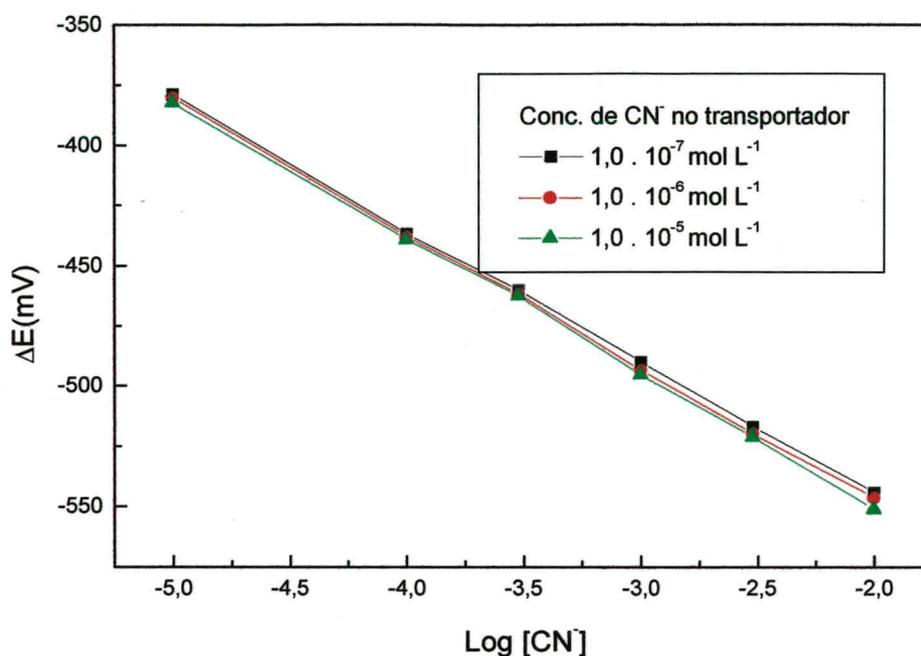


**Figura 22 - Influência da vazão do transportador.** Curvas analíticas obtidas com soluções de CN<sup>-</sup> nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-5}$  a  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, utilizou-se como carregador NaOH + CN<sup>-</sup>  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, sendo o volume injetado das soluções analíticas de 100 $\mu$ L para o processo 2.

#### 4.3.3- Influência da Concentração de Cianeto no Transportador

Nos estudos iniciais, dois problemas foram logo detectados: a falta de estabilidade da linha de base e presença de um “drift”, fazendo com que não ocorresse um retorno do sinal à linha de base. Estes problemas foram superados. O primeiro, com o aterramento do sistema, colocando-se um “T” (agulha de injeção de spins (X x Y) no fluxo, anteriormente a célula potenciométrica. A segunda dificuldade foi superada com emprego de uma concentração de cianeto de “fundo” na solução transportadora (Figura 23). Para a escolha da melhor concentração para o fundo, algumas avaliações foram

efetuadas, como em relação ao limite de resposta linear.



**Figura 23 - Influência de Cianeto no Transportador.** Curvas analíticas obtidas na avaliação da influência da concentração de cianeto no transportador, com soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentrações de 1,0 · 10<sup>-5</sup> a 1,0 · 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, utilizando como transportador NaOH (pH = 11,5) + CN<sup>-</sup> nas concentrações de 1,0 · 10<sup>-7</sup>; 1,0 · 10<sup>-6</sup> e 1,0 · 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, sendo o volume injetado das soluções analíticas de 100 μL para o processo 1.

Observando-se a figura acima, verificou-se que o limite inferior de resposta linear é o mesmo para as diferentes concentrações de cianeto no transportador, embora, à medida que a concentração aumenta a inclinação da região linear também aumenta. Os valores dos coeficientes angulares das curvas com cianeto de fundo em que o experimento foi realizado, estão

mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8 - Coeficientes angulares calculados para as diferentes concentrações de cianeto no transportador.**

Conc. de CN <sup>-</sup> no transportador (mol L <sup>-1</sup> )	Coef. Angular (mV)
1,0 . 10 <sup>-7</sup>	55,1
1,0 . 10 <sup>-6</sup>	56,1
8,0 . 10 <sup>-6</sup>	55,6

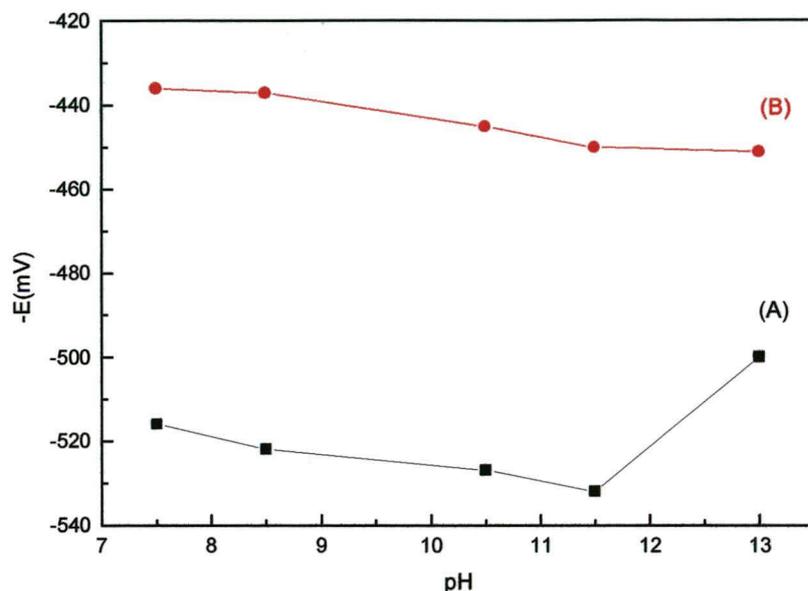
Foi observado que, com uma concentração de 8,0 . 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> para o cianeto presente no fluxo transportador, uma rápida restauração da linha de base e uma boa estabilidade eram obtidas. Desta forma, esta concentração passou a ser empregada em todos os estudos posteriores.

#### 4.3.4- Diagrama de Reilley

Quando se utiliza um eletrodo íon-seletivo, se imerso em solução de concentração constante de íon livre, é importante que eventuais variações do pH não afetem o valor do potencial, pois na maioria das vezes é inconveniente proceder a tamponação das soluções, sendo desejável, então, que a resposta do eletrodo seja independente do pH num intervalo tão amplo quanto possível.

Como é necessário em qualquer caso conhecer este intervalo, fez-se

então um estudo cujos os resultados foram arranjados no diagrama de Reilley para o eletrodo utilizado, que está apresentado na Figura 24.

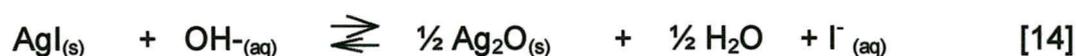
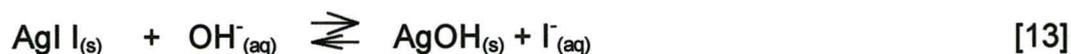


**Figura 24 - Diagrama de variação de potencial do eletrodo com pH. As curvas acima obtidas com injeção de 100  $\mu\text{L}$  de (A)  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (processo 1) e 125  $\mu\text{L}$  de (B)  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em cianeto; com transportador  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de cianeto e vazão de  $5,5 \text{ mL min}^{-1}$ .**

Analisando-se a figura acima, verifica-se para o processo 1(A), em um intervalo amplo de pH (cerca de 7,0 a 13,0), que as variações de potencial são consideráveis. Deste modo, este sensor acusará variações de potenciais, havendo necessidade de se efetuarem as medidas a pH controlado.

Para o processo 2 (B), não é verificada uma variação considerável do potencial, mesmo que ocorram alterações do pH, tendo em vista que, por esse processo, o  $\text{CN}^-$  é convertido para HCN em meio ácido, sendo posteriormente coletado em meio básico (pH aproximadamente 11,5), no qual pode ser detectado.

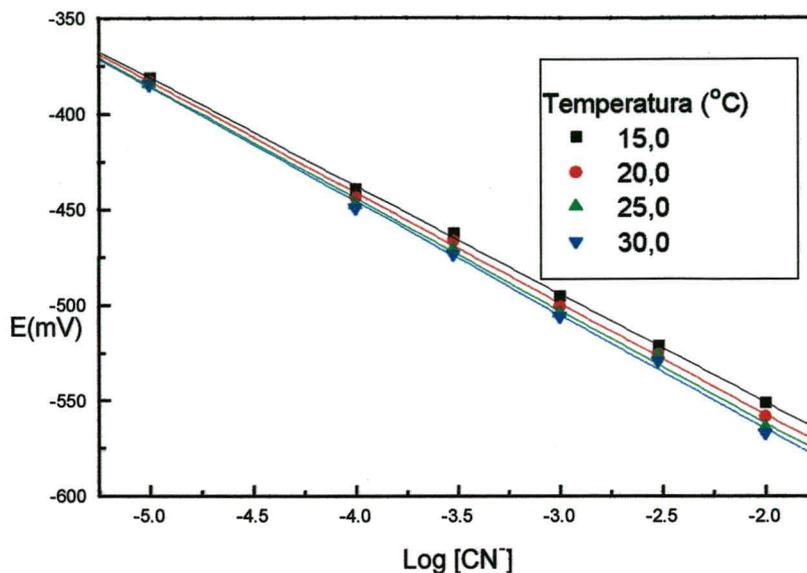
Verifica-se também que há um aumento na diferença de potencial em valores de pH superiores a 12, verificado para o processo 1. Já esperava-se este comportamento, visto que o íon hidróxido é um interferente para o eletrodo usado (Ag<sub>2</sub>S/ AgI). A pH elevado ocorrem as seguintes reações:



A pH em torno de 11,5 observa-se a maior variação de potencial para este detector. Assim optou-se em conduzir as medidas subsequentes a pH 11,5 em função da não interferência de íons hidroxilas.

#### 4.3.5- Influência da Temperatura

Em estudo conduzido em diferentes temperaturas, percebeu-se que as mudanças nas diferenças de potencial em uma dada concentração foram pequenas. Isto indica que não há necessidade de um controle de temperatura em um intervalo de 15,0 a 30 °C, desde que variações bruscas não ocorram durante a realização das medidas (Figura 25). Os valores dos coeficientes angulares encontram-se tabelados para as diferentes temperaturas em que o experimento foi realizado (Tabela 9).



**Figura 25 - Estudo de Temperatura.** As curvas acima foram obtidas com injeção de 125 $\mu$ L de cianeto nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> em um intervalo de temperatura de 15,0 a 30 °C.

**Tabela 9 - Coeficientes angulares calculados para as diferentes temperaturas estudadas.**

Temperatura (°C)	Coef. Angular (mV) (S)
15	- 56,57
20	- 58,05
25	- 58,80
30	- 59,55

Uma interpretação para estes resultados não é simples, pois a influência

da temperatura na resposta de um ISE é bastante complexa<sup>66</sup>.

Considerando que a resposta de um ISE é dada por:

$$E = E_{\text{const.}} - S \log(a_x + K_{x,y} \cdot a_y + \dots) \quad [15]$$

sendo  $S = 2,303 RT/nF = (K/n) \cdot T$ , onde  $E_{\text{const}}$  (mV), inclui o potencial padrão do ISE, o potencial do eletrodo de referência e os potenciais de junção líquida;  $S$  é a resposta do eletrodo;  $a_x$  e  $a_y$ , as atividades do íon principal e interferentes, respectivamente, e  $K_{x,y}$  é o coeficiente de seletividade.

Observando a equação 15 verifica-se que somente o termo "S" mostra uma dependência explícita de temperatura. Mas ambos os termos,  $E_{\text{const}}$  e o termo logaritmo ( $a_x + K_{x,y} + \dots$ ), também dependem da temperatura. Isto é mostrado pela diferenciação da equação 15 com respeito a temperatura:

$$\begin{aligned} dE/dT &= dE_{\text{const}}/dT + (K/n) \log(a_x + K_{x,y} + \dots) + (K/n)T \\ &\{1/3[2.3(a_x + K_{x,y} + \dots)]\} [da_x/dT + K_{x,y} da_y/dT + a_y dK_{x,y}/dT + \dots] \end{aligned} \quad [16]$$

O primeiro termo da equação acima ( $dE_{\text{const}}/dT$ ) depende de toda a célula e inclui contribuições do eletrodo de referência, dos potenciais de junção líquida e do eletrodo indicador. É claro que os eletrodos de referência são na maioria susceptíveis à medidas em temperatura variável, mas se esta interferência for levada em conta, a influência sob o potencial padrão do ISE pode ser obtida. Assumindo que ela varie linearmente com a temperatura, tem-se:

$$E^0 = a + bT \quad [17]$$

o coeficiente de temperatura potencial padrão ( $dE^0/dT = b$ ), é obtido do

coeficiente de temperatura para uma célula isto;ermica ( $dE_{\text{const}}/dT$ ) por adição do coeficiente de temperatura potencial padrão do eletrodo de referência,  $b_{\text{re}}$ :

$$b = dE^0/dT = dE_{\text{const}}/dT + b_{\text{re}} \quad [18]$$

O segundo termo da equação 16 define a inclinação, na qual a resposta Nerstiniana é dada por:

$$dS/dT = K/n = 0,1984/n. \quad [19]$$

Logo, a variação de 1mV é dada a cada 5°C de variação de temperatura para um íon monovalente. Entretanto, na prática, o coeficiente de temperatura pode divergir dos valores teóricos e a variação com a temperatura pode não ser linear.

O último termo da equação 16 é muito complexo e envolve derivadas do tipo  $da_x/dT$  e  $dK_{x,y}/dT$ . Se as espécies interferentes são ignoradas ele será expresso por  $[(K/n)d(\log a_x)/dT] T$ , onde  $[K/n)d(\log a_x) / dT]$  é o coeficiente de temperatura da solução. Contribuem para isto as variações da temperatura do coeficiente de atividade e das constantes de equilíbrio, em qualquer lado das reações das espécies primárias, além da variação das atividades que resultam da variação do volume com a temperatura. Estes efeitos são também complexos para serem explicados e estes coeficientes são supostamente pequenos e geralmente ignorados.

Nota-se então que a influência da temperatura é realmente muito complexa e depende de muitos fatores:

- potencial do eletrodo de referência;
- potencial de junção líquida;
- da resposta do eletrodo (s), que depende diretamente da temperatura;

- das constantes de equilíbrio das reações das espécies que estão sendo determinadas;
- das variações de atividades que resultam das variações do volume com a temperatura.

E, em função disso, não havendo a necessidade de um controle rigoroso da temperatura (utilização de um banho termostaticado), somente deve-se evitar que ocorra variações bruscas de temperatura, durante a realização dos experimentos.

#### 4.3.6- Tempo de Resposta

O tempo de resposta foi avaliado em diversas concentrações de  $\text{CN}^-$  no transportador. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10 - Tempo de resposta em diferentes concentrações das soluções analíticas com diferentes concentrações de cianeto no transportador. As soluções analíticas foram injetadas com um volume de 125  $\mu\text{L}$ , utilizando pH 11,5.**

Concentração de $\text{CN}^-$ no transportador ( $\text{mol L}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Concentração de $\text{CN}^-$ injetado ( $\text{mol L}^{-1}$ ) $\times 10^{-3}$	Tempo de Resposta (min)
—	1,0	8
0,06	1,0	5
0,62	1,0	2,5
1,00	1,0	2
1,38	1,0	1

A tabela acima indica que, com o aumento da concentração de cianeto no transportador, mantendo-se fixa a concentração de cianeto injetada, o tempo de resposta do eletrodo se torna menor. Isto ocorre porque os tempos de restauração dos equilíbrios envolvidos são diferentes. E fixou-se a concentração de cianeto em  $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  como compromisso entre sensibilidade requerida e velocidade analítica.

#### **4.3.7- Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear(LIRL) e do Limite Prático de Detecção (LPD)**

O limite inferior de resposta linear (LIRL) e o limite prático de detecção (LPD) foram determinados para os processos 1 e 2, de acordo com a recomendação da IUPAC<sup>35</sup>, e são mostrados na Tabela 11.

O LIRL e o LPD são influenciados por diversos fatores, como<sup>36</sup>: adsorção dos íons a serem determinados (no caso os íons-cianeto), nas paredes do recipiente, onde as medidas estão sendo realizadas, e dos corpos dos eletrodos; interferências provenientes de impurezas existentes nos sais usados nos ensaios; extensão de defeitos na rede cristalina do sensor e contaminação da superfície do sensor por adsorção de íons. Desses fatores, os que mais poderiam se pronunciar seriam os defeitos da rede cristalina e impurezas, já que as medidas realizadas foram feitas em fluxo.

**Tabela 11 - Limites inferiores de resposta linear (LIRL) e limites inferiores de detecção (LPD) do eletrodo preparado e do eletrodo comercial utilizado para o processo 1 e 2.**

Eletrodos	Orion <sup>a</sup>		Resina Condutora <sup>b</sup>	
	LIRL	LPD	LIRL	LPD
Processo 1	$\sim 8,0 \cdot 10^{-6}$	$\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1,53 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1,15 \cdot 10^{-5}$
Processo 2	$\sim 1,54 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1,15 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1,92 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1,53 \cdot 10^{-5}$

a - Valores obtidos neste trabalho com o eletrodo comercial utilizado (marca Orion).

b - Relativo ao eletrodo tubular de resina condutora confeccionado.

#### 4.3.8- Determinação da Resposta e Tempo de Vida do Eletrodo

Fixando-se as condições a que o sistema respondeu com maior eficiência (volume de amostra = 125  $\mu$ L; pH = 11,5; vazão do transportador = 5,4mL / min; força iônica regulada com NaOH  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> e concentração de cianeto de fundo =  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>), avaliou-se a resposta e o tempo de vida do eletrodo.

A avaliação da resposta do eletrodo não foi realizada em períodos curtos (<1h), porque o sistema apresentava linha base praticamente estável ( $\pm 0,5$  mV) e constante para intervalos de operação de até 4 h.

A avaliação do tempo útil e da repetibilidade da resposta do eletrodo foi realizada através de calibrações diárias por um período de 30 dias. Percebeu-se que neste período as respostas obtidas apresentaram-

se constantes, como observadas na Tabela 12.

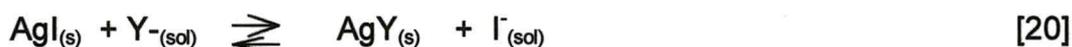
**Tabela 12 - Avaliação da resposta e tempo útil dos eletrodos utilizados no sistema, em ensaios realizados através de curvas analíticas com concentrações entre  $1,0 \cdot 10^{-6}$  a  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> em cianeto e repetibilidade ao longo dos dias para determinação do  $\Delta E$  para a solução analítica  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> em cianeto.**

Dias	Calibração <sup>a</sup>				Calibração <sup>b</sup>			
	S <sup>c</sup>	Const <sup>d</sup>	r <sup>e</sup>	$\Delta E^f$	S	Const	r	$\Delta E$
0	58,70	-361,4	0,997	126,60	-43,26	-323,40	0,995	150,36
8	58,21	-373,2	0,999	140,36	-42,77	-320,22	0,993	149,14
15	57,90	-386,1	0,997	154,50	-44,61	-322,50	0,996	143,56
25	58,80	-383,4	0,998	150,52	-46,75	-342,20	0,998	155,20
30	59,01	-368,4	0,999	132,36	-48,40	-348,50	0,998	154,90

- a- Relativo ao eletrodo comercial (marca Orion), obtido pelo processo 1;
- b- Relativo ao eletrodo tubular de resina condutora confeccionado, obtido pelo processo 1;
- c- Declive (mV por década de concentração);
- d- Valor da constante K na equação  $\Delta E = K \pm S \log [CN]$ , já incluídos a todos os potenciais;
- e- Coeficiente de correlação das retas de calibrações;
- f- Diferença de potencial do eletrodo (AgI/Ag<sub>2</sub>S) relativo ao eletrodo de referência usado, para a solução analítica  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e, cianeto obtido por interpolação na curva analítica.

#### 4.3.9- Avaliação da Extensão das Interferências

Interferências na resposta de um eletrodo ocorrem quando estão presentes, além do íon primário na solução, certas espécies iônicas que interagem com o sensor usado para determinar este íon. No caso aqui estudado (eletrodo de AgI/Ag<sub>2</sub>S), as interferências de cátions são pouco freqüentes, pois os que reagem com os halogenetos de prata, liberando cátionsprata e formando precipitados sob a forma de halogenetos, são raros. Por este motivo, foi avaliada somente a possibilidade de interferência de alguns ânions que formam compostos pouco solúveis com o cátion prata. Se o composto formado com um dado ânion possuir uma solubilidade ainda menor que o AgI existente no sensor, espera-se uma interferência apreciável do referido ânion, devido à ocorrência da reação<sup>67</sup>:



Isto provoca a precipitação de AgY na superfície do eletrodo e, se a concentração do ânion Y<sup>-</sup> for bastante elevada, este efeito será ainda mais pronunciado pois o equilíbrio será deslocado para a direita.

O mecanismo de aparecimento do potencial em um eletrodo de membrana é diferente de um eletrodo de segunda ordem. Para explicar o mecanismo de interferência de eletrodos de membrana, a teoria considera duas situações<sup>67</sup>:

1 - Se se forma uma fase simples de AgY (sendo Z<sub>y</sub> = -1) que recobre completamente a fase AgX, quando a membrana é colocada em contato com uma solução e a atividade em Y<sup>-</sup> é nitidamente superior ao limite de detecção, o eletrodo responde a X<sup>-</sup> ou a Y<sup>-</sup>, se:

$$a_x < K_{so(AgX)} / K_{so(AgY)} a_y \quad [21]$$

O eletrodo responde a Y<sup>-</sup> segundo:

$$E = E^0_y - 2,303 (RT/F) \log a_y \quad [22]$$

Se a atividade de X<sup>-</sup> for mais elevada

$$a_x > K_{so(AgX)} / K_{so(AgY)} a_y \quad [23]$$

não ocorre a fase AgY e o eletrodo responde segundo:

$$E = E^0_x - 2,330(RT/F) \log a_x \quad [24]$$

O coeficiente de seletividade potenciométrico é dado por:

$$K_{xy}^{pot} = K_{so(AgX)} / K_{so(AgY)} \quad [25]$$

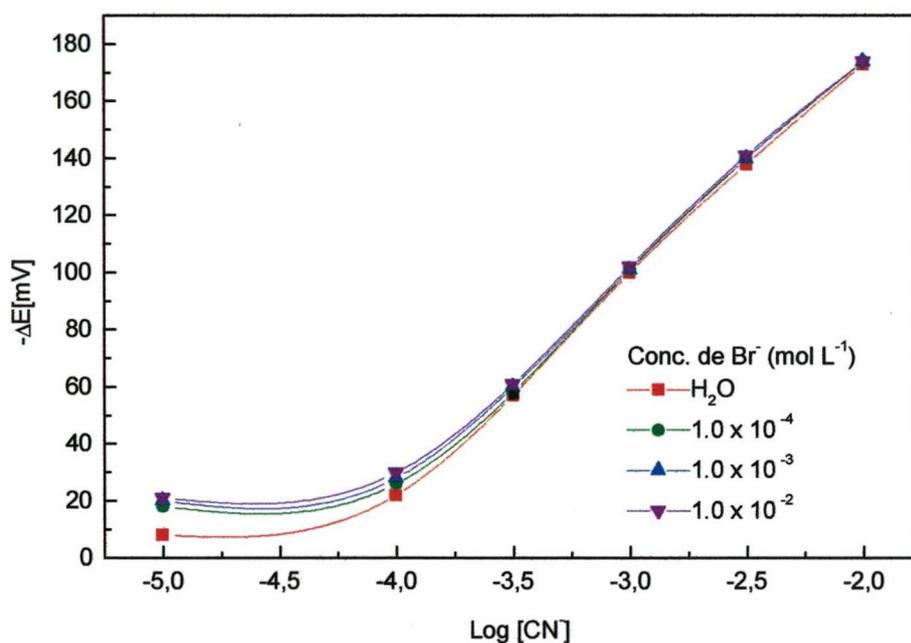
2 - Se se forma uma fase mista AgX-AgY, ambos os ânions contribuem para a resposta do eletrodo, esta é dada por:

$$E = \text{const} + \frac{2,303RT}{Z_x F} * \log \left[ a_x + K_{x,y}^{POT} \left( a_x^{\frac{z_x}{z_y}} \right) \right] \quad [26]$$

Nos dois casos, a teoria prevê que o coeficiente de seletividade potenciométrico é determinado pelos produtos de solubilidade dos sólidos em equilíbrio com a solução e pode ser calculado em função destes. Frequentemente encontra-se na literatura uma concordância entre os valores de coeficientes calculados e experimentais. Mas isto nem sempre se verifica<sup>68</sup>, e pode ser observado mais uma vez através dos valores experimentais obtidos

neste trabalho.

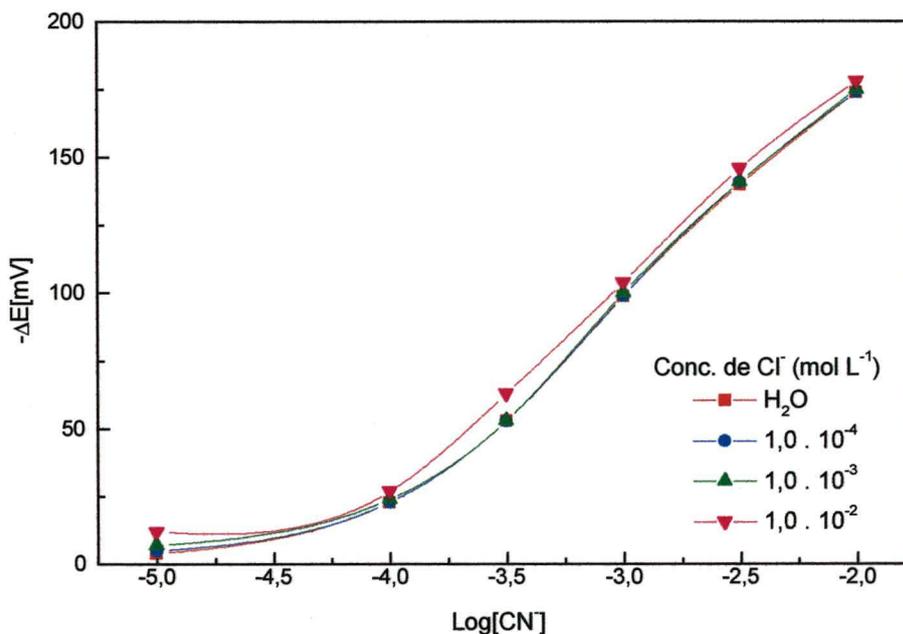
As Figuras 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32 e 33 mostram o comportamento do eletrodo (AgI/Ag<sub>2</sub>S), utilizado no sistema frente aos interferentes, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, pelo processo 1.



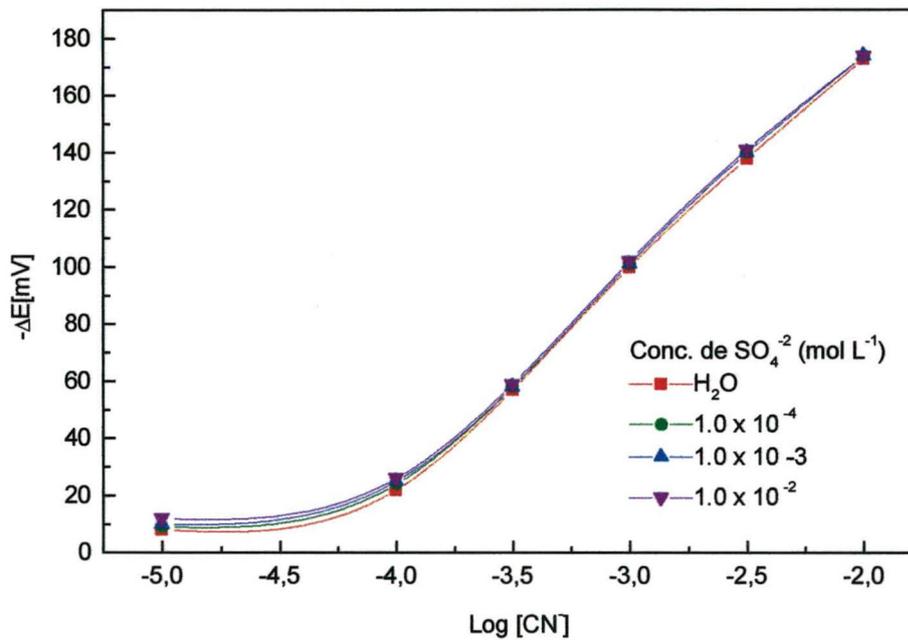
**Figura 26 - Interferência do íon brometo.** Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentração de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> com força iônica ajustada por NaOH em pH 11,5.

Observando-se a figura acima (processo 1), não se verificou interferência a medida que a concentração de íons brometo foi sendo

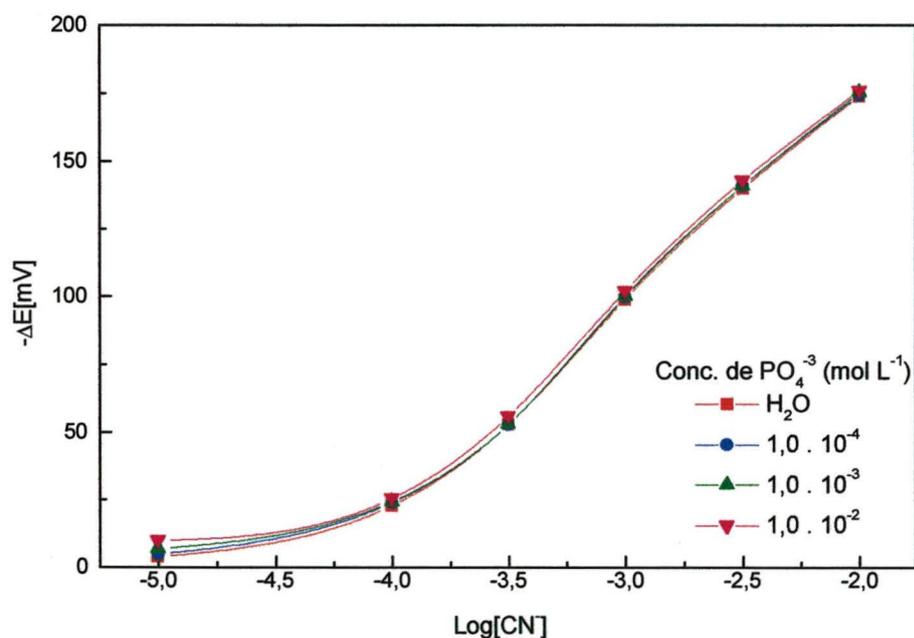
aumentada, mesmo a concentrações das soluções analíticas sendo aumentada 2 ordens de grandeza, os valores de  $\Delta E$  são praticamente iguais. O mesmo ocorre quando íons cloreto, sulfato, fosfato e tiocianato são adicionados no sistema (figuras 27, 28, 29 e 30), julga-se que isto ocorre porque o produto de solubilidade destes interferentes acima citados é muito maior.



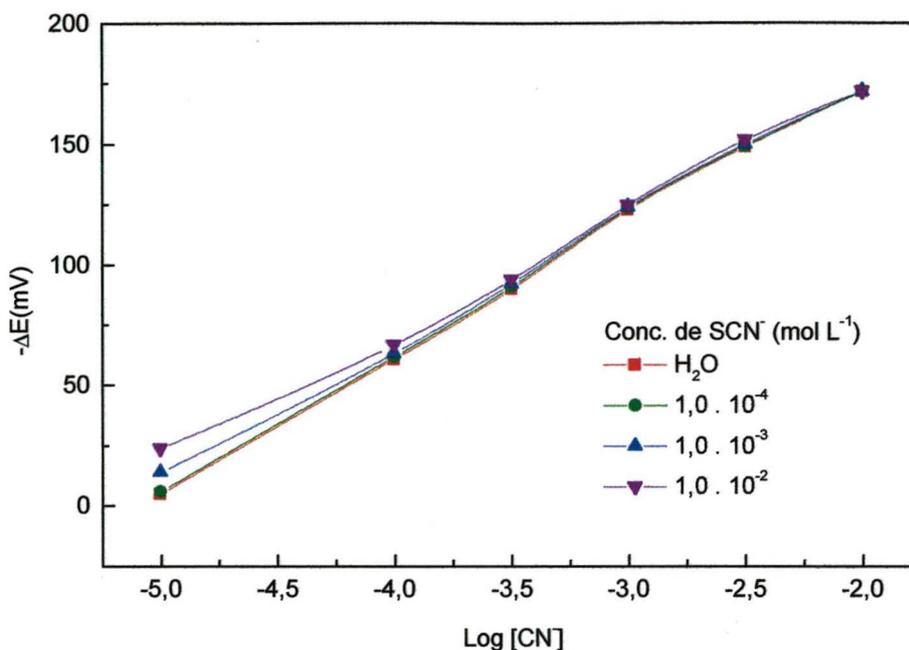
**Figura 27 - Interferência do íon cloreto.** Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentração de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> com força iônica ajustada por NaOH em pH 11,5.



**Figura 28 - Interferência do íon sulfato.** Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentração de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> com força iônica ajustada por NaOH em pH 11,5.

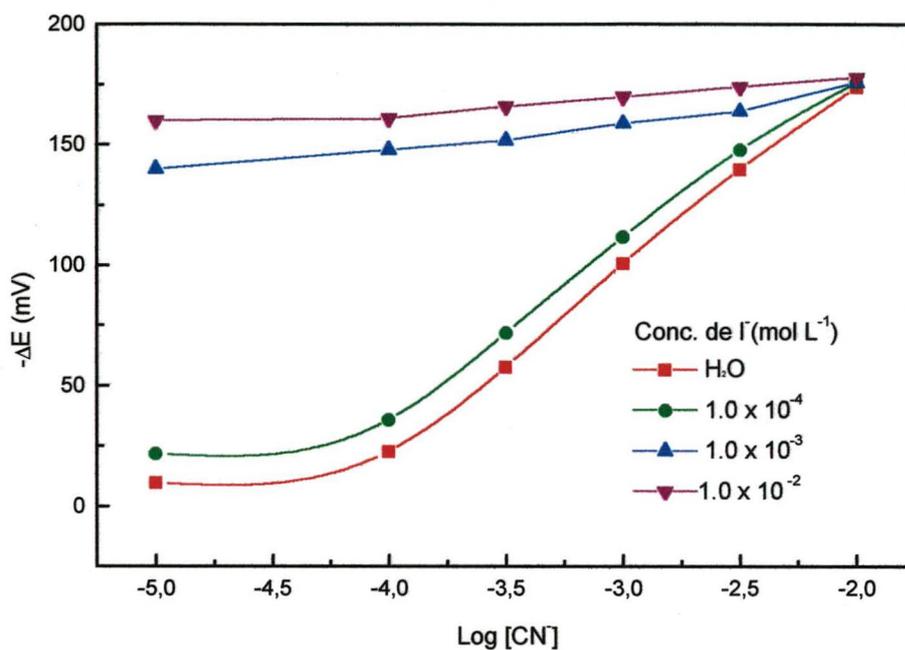


**Figura 29 - Interferência do íon fosfato.** Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentração de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> com força iônica ajustada por NaOH em pH 11,5.

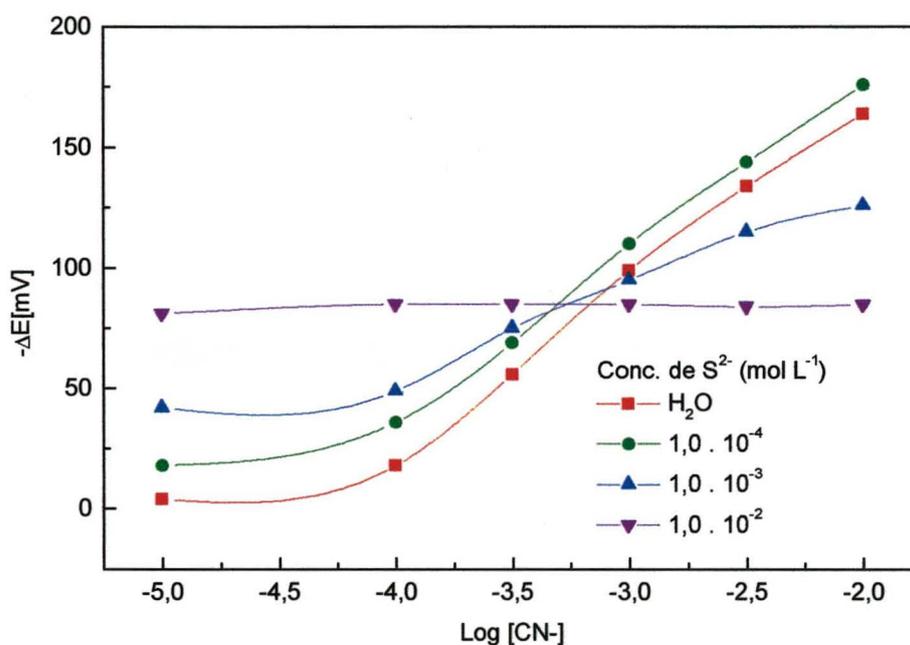


**Figura 30 - Interferência do íon tiocianato.** Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentração de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> com força iônica ajustada por NaOH em pH 11,5.

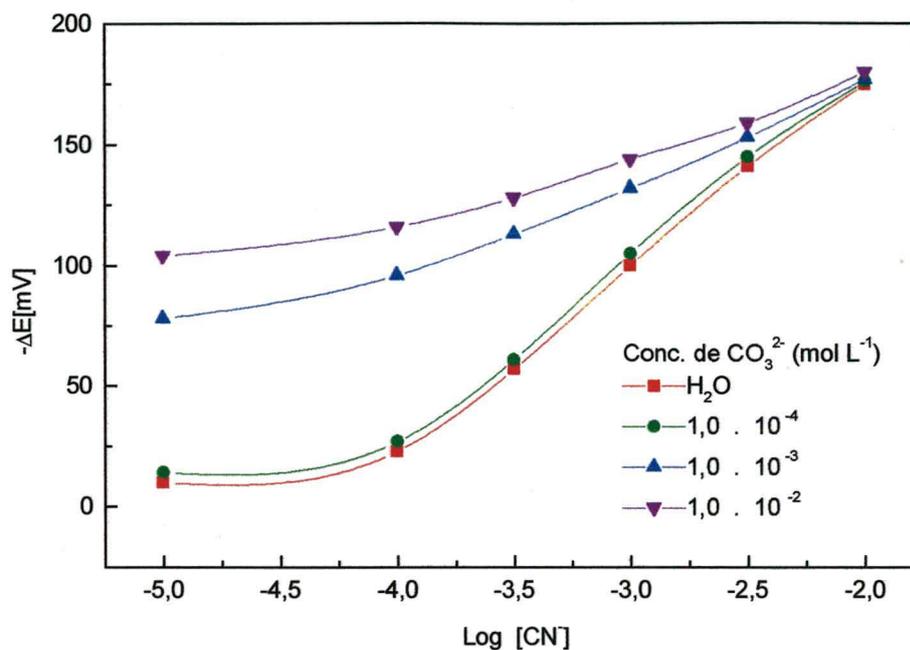
Quando íons iodeto e sulfeto são adicionados ao sistema, estas interferências tornam -se tão intensas que, o eletrodo parece passar à responder somente ao interferente, (Figuras 31 e 32). Já para o íons carbonato, (Figura 33), estes não interferem acentuadamente, julga-se que isto ocorre porque o produto de solubilidade do AgCO<sub>3</sub>, não difere muito do produto de solubilidade do AgI, isto é, não é muito menor.



**Figura 31 - Interferência do íon iodeto.** Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentração de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> com força iônica ajustada por NaOH em pH 11,5.



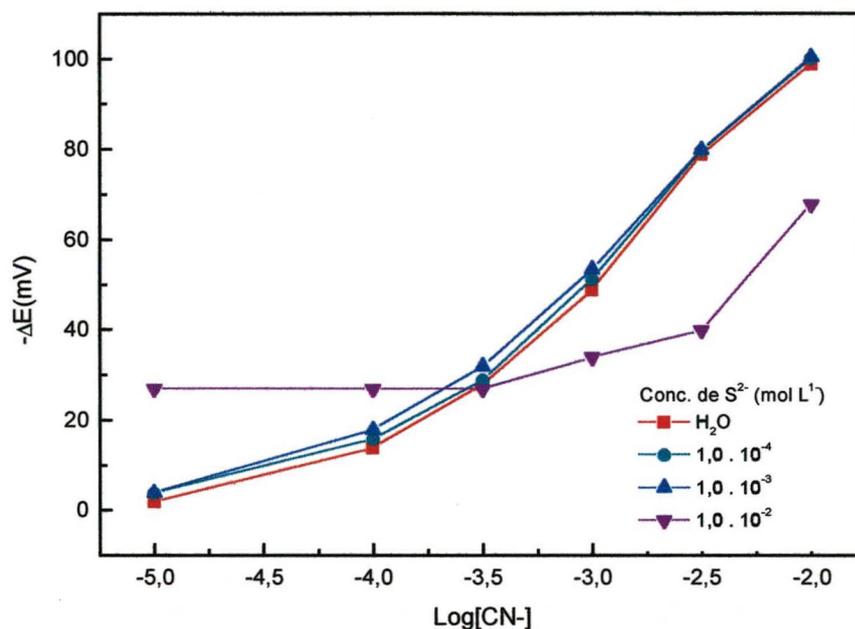
**Figura 32 - Interferência do íon sulfeto.** Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentração de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> com força iônica ajustada por NaOH em pH 11,5.



**Figura 33 - Interferência do íon carbonato.** Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentração de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> com força iônica ajustada por NaOH em pH 11,5.

O estudo dos interferentes, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, mostra um comportamento bem diferente para o eletrodo (AgI/Ag<sub>2</sub>S), após difusão gasosa (processo 2). Somente o sulfeto interfere nesta condição (Figura 34), pois o mesmo é convertido para H<sub>2</sub>S em meio ácido e permeado através da membrana de PTFE. Acredita-se que a interferência por sulfetos seja devido a composição do eletrodo e porque o produto de solubilidade do Ag<sub>2</sub>S é muito menor que o produto de solubilidade do AgCN. O sulfeto interfere antes e

também após a difusão. O sulfeto além de interferente, ataca irreversivelmente a membrana do eletrodo, necessitando ser removido quimicamente da amostra.



**Figura 34 - Interferência do íon sulfeto.** Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentração de  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> com força iônica ajustada por NaOH em pH 11,5 (processo 2).

Na Tabela 13 apresentam-se os valores calculados e experimentais para os coeficientes de seletividade potenciométricos, para os ânions brometo, cloreto, iodeto, tiocianato, carbonato, fosfato, sulfato e sulfeto.

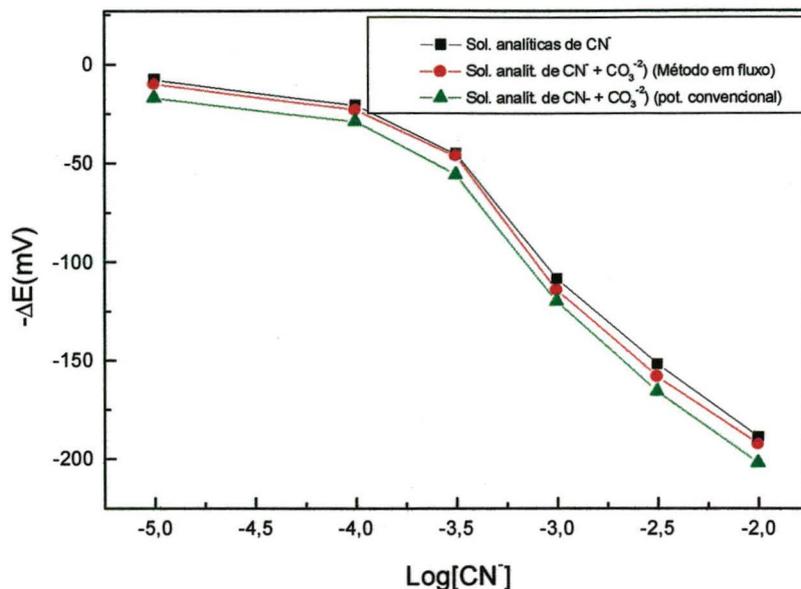
**Tabela 13 - Comparação entre os coeficientes de seletividade potenciométricos ( $K_{x,y}$  obtidos experimentalmente e os calculados para eletrodos de configuração convencional e confeccionado.**

X,Y	Valores teóricos	Orion <sup>a</sup>		Resina Condutora <sup>a,b</sup>	
		Processo 1	Processo 2	Processo 1	Processo 2
CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	1,44	0,79 (10 <sup>-4</sup> )	-	1,0 (10 <sup>-4</sup> )	-
CN <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	6,6.10 <sup>-7</sup>	1,26.10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-2</sup> )	-	1,58.10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-2</sup> )	-
CN <sup>-</sup> , Br	2,30.10 <sup>-4</sup>	1,0.10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-2</sup> )	-	1,99.10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-2</sup> )	-
CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup>	7,5.10 <sup>-5</sup>	6,3. 10 <sup>-3</sup> (10 <sup>-2</sup> )	-	1,7.10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-2</sup> )	-
CN <sup>-</sup> , S <sup>-2</sup>	2,0.10 <sup>33</sup>	1,25.10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-4</sup> )	2,5.10 <sup>-2</sup>	3,16.10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-4</sup> )	2,5 x 10 <sup>-2</sup>
CN <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	1,0.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-4</sup> )	-	1,4.10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-4</sup> )	-

a - determinado pelo método das soluções misturas<sup>65</sup>, com a concentração do íon interferente fixada ao valor entre parênteses.

b- calculados pela equação (25), a partir dos valores de K<sub>so</sub>.

A tabela acima mostra mais uma vez que nem sempre os valores experimentais estão em concordância com os valores teóricos, calculados por equações. Para avaliar esta discrepância, escolheu-se aleatoriamente o carbonato procedendo-se a determinação do coeficiente de seletividade deste (simulado em sistemas manuais), o que está representado na Figura 34. Esta figura demonstra que a interferência causada pelo carbonato é mais pronunciada em sistemas manuais, do que no sistema em fluxo (Figura 35).



**Figura 35 - Avaliação da extensão da interferência causada por carbonato em medidas manuais comparativamente com medidas em fluxo. As medidas foram realizadas pelos dois métodos com solução interferente na concentração de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , quando foi adicionado as soluções analíticas de CN<sup>-</sup> nas concentrações  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-3}$  e  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  com força iônica controlada com NaOH em pH 11,5.**

Estendendo-se o experimento realizado acima para os outros interferentes, pode-se explicar os resultados obtidos quando o experimento foi realizado em fluxo. Este resultado indica que o tempo de contato das soluções analíticas injetadas como amostras para realizar o experimento é muito pequeno, quando as medidas são realizadas em fluxo, (com isso a quantidade de AgY (sendo Y<sup>-</sup> o interferente) que se forma na superfície do eletrodo, em uma dada concentração, é menor que, quando as medidas são realizadas em sistema manuais. Isto explicaria porque as interferências são menos pronunciadas nas medidas realizadas em fluxo.

#### 4.3.9.1- Eliminação de Interferências

Após ter-se avaliado a extensão das interferências causadas pelos ânions citados acima, verificou-se que haveria a necessidade de eliminá-los, caso estivessem presentes na amostra. Com o intuito da eliminação destes interferentes em processo em fluxo, procederam estudos com o sistema proposto. Os estudos com os íons interferentes  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , mostraram que estes íons interferem antes da difusão, sendo contudo eliminados, através do processo de difusão gasosa (processo 2). O sulfeto interfere antes e após a difusão, além de atacar a membrana do eletrodo irreversivelmente, necessitando ser removido quimicamente. Resultados satisfatórios foram obtidos através da adição de  $\text{Bi}^{3+}$ , pois o mesmo precipita o sulfeto, não afetando o sinal do analito. Estudos posteriores comprovaram que concentrações interferentes de íon sulfeto podem ser eliminadas.

A concentração adicionada de  $\text{Bi}^{3+}$  à amostra (solução analítica) foi estudada a fim de se obter uma concentração de  $\text{Bi}^{3+}$  que não interferisse no sinal obtido para o analito. Os resultados estão apresentados na Tabela 14:

**Tabela 14 - Estudo da concentração de  $\text{Bi}^{3+}$ . Valores de  $-E(\text{mV})$  para uma solução analítica  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em cianeto que não contém interferentes**

Conc. de $\text{Bi}^{3+}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$-E(\text{mV})^{\text{a}}$	$-E(\text{mV})^{\text{b}}$
0,0000	$-0,467 \pm 0,2$	$-0,391 \pm 0,2$
0,0001	$-0,467 \pm 0,2$	$-0,391 \pm 0,3$
0,0002	$-0,468 \pm 0,3$	$-0,392 \pm 0,2$
0,0010	$-0,468 \pm 0,2$	$-0,392 \pm 0,3$

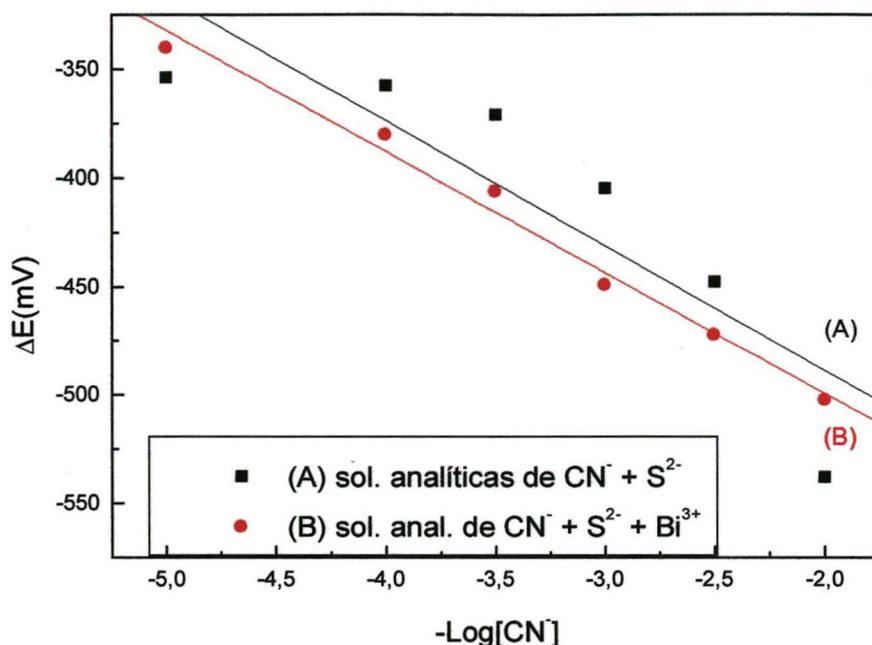
a- Obtido com o eletrodo comercial, obtido pelo processo 1;

b- Obtido com o eletrodo comercial, obtido pelo processo 2;

-Medidas realizadas em um mesmo dia.

Observando a tabela acima verifica-se que a adição de  $\text{Bi}^{3+}$  em concentrações de até  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , não afetam o sinal analítico.

Uma concentração de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , em  $\text{Bi}^{3+}$  foi adotada para realizar os estudos nos quais os interferentes estivessem presentes. Os resultados estão apresentados na Figura 36, na qual encontram os valores de  $-E(\text{mV}) \times \log [\text{S}^{2-}]$  (interferente), quando este é adicionado a solução analítica  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em cianeto, na presença e na ausência de  $\text{Bi}^{3+}$ .



**Figura 36 - Curvas para avaliar a eliminação de interferentes com o agente precipitante ( $\text{Bi}^{3+}$ ). (A) - concentrações de sulfeto-interferente ( $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) adicionado as soluções analíticas de cianeto :  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-3}$  e  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; (B) - Concentração de  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) adicionado as mesmas soluções analíticas na presença de sulfeto.**

Analisando a figura acima verifica-se que a concentração de  $\text{Bi}^{3+}$  otimizada é satisfatória para precipitar o sulfeto, pois os valores de  $-\Delta E$  (mV) na presença do precipitante são semelhante ao valor de  $-\Delta E$  (mV) avaliado na ausência de interferência.

Estudos aumentando-se a concentração do precipitante foram feitos, mas estes mostraram-se interferentes a partir de altas concentrações de bismuto ( $> 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ). Isto mostra que a utilização desse agente precipitante para

eliminação do interferente sulfeto na determinação de cianeto com o sistema de injeção em fluxo proposto é satisfatório. Estudos dessa natureza foram realizados por Sekerka e Lechner, demonstrando a eficiência deste precipitante<sup>69</sup>.

#### **4.4- Estudo da Influência da Concentração de Ferro na Determinação de Cianeto Total**

Um estudo para avaliar a influência da concentração de ferro na determinação de cianeto total foi realizado pelo método colorimétrico<sup>67</sup>. A determinação de ferro na água residual das fecularias analisadas por este método comprovaram a presença de baixos teores, conforme pode ser observado na Tabela 16. Os resultados apresentados na literatura são, em geral, bastante variáveis devido a diversos fatores, entre os quais a metodologia de análise. HEGARTY e WADSWORTH relatam que a mandioca crua apresenta baixos teores de ferro, entre 1 a 2 mg/kg de matéria fresca, mas que, se o processamento se faz em equipamentos de ferro, esse teor pode chegar a 3,0 mg/kg.

Em amostras de águas residuais de indústrias de amido de Santa Catarina (fecularias) analisadas pelo método colorimétrico, apresentaram (mínimo  $0,4 \pm 0,04$  e máximo  $0,6 \pm 0,07$  mg L<sup>-1</sup>); o qual indicaram um baixo teor de ferro, concordantes com valores relatados na literatura<sup>70</sup>. Assim é de se esperar, que é insignificante o decréscimo na concentração de CN<sup>-</sup> causado pela complexação com ferro.

#### 4.5- Determinação de Cianeto nas Amostras

Os resultados obtidos nas análises para determinação de cianeto total, nas amostras de resíduos industriais de fecularias do Município de Timbó e Tubarão - SC, estão apresentados na Tabela 15. Estes resultados encontram-se expressos em mg/L, pelo método proposto e oficial (ASTM)<sup>12</sup>.

O limite inferior de detecção foi de aproximadamente  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> para o processo 1 e  $1,15 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> para o processo 2.

O sistema da Figura 16 apresenta características analíticas similares de estabilidade e repetibilidade das medidas, podendo ser aplicado para determinações de cianeto em amostras de rejeitos industriais.

**Tabela 15 - Resultados obtidos na determinação de cianetos totais em águas residuais de fecularias pelo sistema proposto e pela metodologia oficial expressos em mg/L, com seus respectivos desvios.**

Amostra	FIA (mg/L)	ASTM(mg/L)
01	22,0 ± 2	17,0 ± 2
02	5,5 ± 0,02	4,0 ± 0,2
03	24,0 ± 0,3	19,0 ± 0,2
04	8,3 ± 0,5	7,2 ± 0,3
05	120,1 ± 8	-
06	1,2 ± 0,03	0,2 ± 0,0
07	0,4 ± 0,2	< LD
08	0,8 ± 0,1	< LD
09	165,1 ± 4	-
10	0,6 ± 0,1	< LD

A variabilidade dos teores de cianeto nas amostras é devido a localidade em que as amostras foram coletadas e aos diferentes pontos de coletas das mesmas: amostra bruta (água que escorre da prensa por meio de valas); entrada na lagoa de tratamento e saída na lagoa de tratamento (geralmente para rios).

Para determinar cianeto total, é necessário decompor os possíveis complexos metalocianetos existentes na amostra. Tratamentos de amostras por acidificação a elevadas temperaturas é o procedimento utilizado na determinação de cianeto pelo método oficial<sup>12</sup>. Mas este procedimento, associa-se ao perigo de perda de cianeto por evaporação<sup>70</sup>.

Observa-se na Tabela anterior que, para determinadas amostras, não foi possível a obtenção de resultados ( - ) com o método padrão. Isto ocorreu para amostras com elevada concentração em cianeto, pois, neste caso elevadas diluições seriam necessárias (o método só é aplicável até  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CN}^{-1}$ ). Obviamente que com diluições desta ordem o erro associado é muito elevado. Para aquelas em que o teor de  $\text{CN}^{-1}$  determinado pelo método proposto foi muito baixo (7, 8 e 10), não obteve-se resposta com o método padrão ( < LD – abaixo do limite de detecção). Este fato pode ser atribuído a perdas do analito por volatilização, em função dos baixos teores de cianeto presentes na amostra. Deve-se observar que neste caso o sistema envolve destilações em meio ácido e em elevadas temperaturas. Para garantir bons resultados, este sistema de destilação deve ser totalmente fechado, evitando possíveis perdas de cianeto por evaporação.

***CAPÍTULO - V***  
***CONCLUSÕES***

## CONCLUSÕES

O procedimento analítico proposto tem como característica principal a simplicidade operacional, pois o sensor usado na detecção consiste apenas de um eletrodo de membrana (AgI/Ag<sub>2</sub>S), de configuração convencional ou tubular, de fácil e rápida preparação, usados como eletrodo indicador.

O sistema responde com eficiência e rapidez, apresenta boa repetibilidade (r.s.d. < 0,5% n=6), permite realizar aproximadamente 40 medidas por hora, além de apresentar boa estabilidade de linha de base (<1mV). Tem ainda como características positivas pouca influência da temperatura, não havendo a necessidade desta ser controlada, desde que não varie muito durante a realização das medidas; zona linear de resposta bastante ampla (situa-se entre  $1,0 \cdot 10^{-5}$  a  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>), com limite prático de detecção próximo de  $1,15 \cdot 10^{-5}$  e  $1,53 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> para o processos 1 e 2 respectivamente; tempo de resposta em torno de 2 s (processo 1) e 3 s (processo 2) para alcançar 95% da altura do sinal produzido.

A determinação de cianeto com eletrodo íon-seletivo de AgI/Ag<sub>2</sub>S dão resultados comparáveis àqueles pelos métodos-padrão. Este método deveria ser mais usado por ser simples e requerer menor habilidade nas análises do que os métodos clássicos.

### **Alguns cuidados importantes:**

- Quando o eletrodo indicador estiver fora de uso, sua membrana deve ser polida, lavada, seca com papel absorvente e o mesmo deve ser guardado em ausência de luz, para evitar fotólise da membrana de AgI/Ag<sub>2</sub>S.

- Se os interferentes  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  estiverem presentes em concentrações dentro ou acima da faixa de trabalho devem ser eliminados, pois os resultados terão relevantes alterações.

- Como o cianeto total não pode ser determinado pelo método de difusão gasosa, quando esse íon se encontra complexado com ferro, níquel e cobalto, a determinação de concentração de metais-total, através de espectrofotometria de absorção atômica ou pelo método colorimétrico, daria informações adicionais de espécies prováveis de cianeto em águas residuais de industriais.

Mesmo tendo como característica negativa o “envenamento” da membrana do eletrodo com amostras residuais contendo sulfeto, um procedimento simples e eficaz proposto é o seu polimento.

O método reportado torna possível determinar cianeto livre ( $\text{CN}^- + \text{HCN}$ ) e cianeto total ( $\text{CN}^- + \text{HCN} +$  complexos pouco estáveis e muito estáveis) seqüencialmente em amostras de efluentes de fecularias, pois complexos muito estáveis de cianeto com metais  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , não foram detectados nas amostras analisadas através de espectrofotometria de absorção atômica. Características estas que o credenciam como um procedimento alternativo, facilmente adaptável para análise de rotina destinada à determinação de cianeto livre e total em águas residuais de fecularias.

***CAPÍTULO - VI***  
***REFERÊNCIAS***

## REFERÊNCIAS

1. DE WINTER, M.; GRIETENS, D.; RIJCKAERT, M.; Processo Control - a Challenge for Expert System Technology, **Trends in Anal. Chem.**, v.9, n. 2, p. 54, 1990.
2. STOCKWELL, P. B. J. The Role of Flow Injection Analysis Within the Framework of an Automated Laboratory, **Journ. of Autom. Chem.**, v. 12, n.3, p. 95-103, 1990.
3. VON MICHAELIS, H.; "Cianide and the Environment-Proceedings of a Conference"; Geotechnical Engineering Program, Depto. of Civil Engineering, v.1, p. 51-66, 1985.
4. CARVALHO, V. D. ; CARVALLHO, J. C. Princípios Tóxicos da Mandioca. **Inf. Agropecuária**, v.5, p. 82-88, 1979.
5. COOKE, R. D. Enzymatic Assay for Determinating the Cyanide Content of Cassava and Cassava Products. Cassava Information Center, CIAT, Cali, v.1, 1979C.
6. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.; Flow Injection Analyses Part 1. A New concept of Fast Continuous Flow Analysis, **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 78, p. 145-157, 1975.

7. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.; The First Decade of Flow Injection Analysis: From Serial Assay to Diagnostics Tool, **Anal. Chim. Acta.**, v.179, p.1-58, 1986.
8. VALCÁLCEL, M.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Flow Injection Analysis – Principles and Applications”. Chichester Ellis Horwood Limite, p. 440, 1987.
9. ALDRIDGE, W. N., New Method for the Estimation of Microquantities of Cyanide and Thiocyanate, **Analyst**, v. 70, p. 474,1947.
10. VOGUEL, A. I. Quantitative Inorganic Analysis, Third Edition, Longmans, Harlow, v.1 , p. 271, 1961.
11. K. TÓTH AND E. PUNGOR, Determination of Cyanides With Ion-Selective Membrane Electrodes, **Anal. Chim. Acta**, v. 51, p. 221-230,1970
12. America Public Health Associação. American Water Works Associação, and Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of water and WasteWater, American Public Health Association, Washington, DC, 16 th, p. 356, 1980.
13. DURST, R. A., Methods Based on Gás-Difusion Separation, **Anal. Lett**, v. 10, p. 961, 1977
14. CEREDA, M. P. Resíduos da Industrialização da Mandioca. Botucatu: Departamento de Tecnologia de Produtos Agropecuários, Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, v.1, p.42, 1990.

15. MENEZES & SALES, A. M.. Produção Monocelular de Leveduras Aminolíticas. **Coletâneas do ITAL**, Campinas, v. 4, p.109-16, 1972.
16. OKE, O. L. The Role of Hydrocyanic Acid in Nutrition, **World Rev. Nutr. Dietetics**, v. 11, p. 170-98,1969.
17. CEREDA, M. P.; BRASIL. O. G.; FIORETO, A. M. C. Atividade Respiratória em Microorganismos Isolados de Líquido Residual de Fecularias. Congresso Brasileiro de Microbiologia, 11. Florianópolis, 1991.
18. CARVALHO, V. D.; CARVALHO, J. G. Princípios Tóxicos da Mandioca. **Inf. Agrop.** v.5, p. 82-8,1979.
19. JENSEN, H. L. ; ABDEL-GRAFFAR, A. S. Cyanuric Acid as Nitrogen Sources for Microorganims. **Aech. Mikrobiol.**, v. 67, p. 1-5, 1969.
20. NARTEY, F. Cyanogenesis in Tropical Feeds and Feedstuffs. IN: VENNESLAND, B. CONN. E. E.; KNOWLES, C. J. WESTLEY, J. and WISSING, F. Cejanid in Biology. London, **Academic Press**, p. 115-32, 1981.
21. MOTTA, L. C. Utilização de Resíduos de Industrialização de Farinha de Mandioca em Digestão Anaeróbia. Botucatu, 1985 (Tese de mestrado. Faculdade de Ciências Agrônômicas - UNESP). 119p.
22. GRAVATÁ, A. G. Aproveitamento Industrial da Manipueira (Resíduo da Fábrica de Farinha de Mandioca). **Chac. Quint.** São Paulo, v. 74, p. 82-4, 1946a.

23. SOBRINHO, P. A. Autodepuração dos Corpos D'água. IN: CURSO POLUIÇÃO DAS ÁGUAS, São Paulo, 1975. São Paulo, CETESB/ABES/BNH, 1975, Cap. 8, p. 6-9.
  
24. AUGUEDAS, P.; COOKE, R. D. Concentraciones de Cianuro Residual Durante a la Extracción de Amidón de Yuca. Boletim Informativo, CIAT: v.10, p. 7-9, 1982.
  
25. CEREDA, M. P.; FIORETTO, A. M. C. Potencial da Água Residual de Fecularia. In: Congresso Brasileiro de Mandioca, 2, Vitória, Cruz das Almas, EMBRAPA/CNPMF, 1982, p. 174-83.
  
26. CEREDA, M. P. A Água Residual das Fecularias. O Estado de S. Paulo, São Paulo, 18/6/1972, p. 5 (suplemento agrícola).
  
27. CONAMA, Resolução N<sup>o</sup> 019, art. 7<sup>o</sup>, INCISO I, Decreto 88.351, de 6 maio de 1986.
  
28. KRUSE, J. M.; MELLON M. J., Colorimetric Determination of Cyanide, **Sewage and Ind. Wastes**, v. 23, p.1402, 1951.
  
29. ALDRIDGE, W. N., New Method for the Estimation of Microquantities of Cyanide and Thicyanate. **Analyst**, v. 70, p.474, 1974.
  
30. EPSTEIN, J. Estimation of Microquantities of cyanide. **Anal. Chem.**, v.19, n.4, p.272, 1974.
  
31. GETTLER, A. D.; GOLDBAUM, L., Detection and Estimation of Microquantities of Cyanide. **Anal. Chim.**, v. 19, n. 4, p.270, 1974.

32. NICHOLSON, R. I., Estimation of Hydrocyanic Acid by the Phenolphthalin Method, **Analyst**, v. 66, p.189, 1941.
  
33. The Environment Protection Bureau of the Chinese Ministry of City and Countryside Construction and environment Protection, **Methods for Environmental Monitoring and Analysis Technical Standart Press**, Beijing, p. 94,1983.
  
34. FRANT, M. S. e ROSS., J. W.; Jr. **Science**, v. 154, p. 1553, 1966. IN: FRICKE, GORDON H. e KUNTZ, Martha, J.; Inexpensive Solid-State Ion-Selective Electrode for Student Use, **J. of Chem. Educ.**, v. 54, n.8, p.517-520,1977.
  
35. ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION ON ANALYTICAL NOMENCLATURE, **Recommmendations for Nomenclature of Ion-Selective eletrodes**, **Pure appl. Chem.**, v. 48, p.129,1976.
  
36. RECHNITZ, G. A.; FRICKE, G. H.; E MOHAN, M. S.; **Anal. Chem.**, v.44, p. 1098, 1972. IN: FRICKE, GORDON H. e KUNTZ, Martha, J.; Inexpensive Solid-Stade Ion-Selective Electrode for Student Use, **Journal of Chem. Educ.**, v. 54, n.8 , p.517-520 , 1977.
  
37. ROSS, J. W.; **Ion Seletive Electrodess**, NBS Special Publication. U.S. **Government Printing Office**. Washington. D.C. ,n. 314,p. 57-88, 1969
  
38. CORNING INC. **Electrode Catalog No. 476127**, 1972.
  
39. PUNGOR , E. ; HARAS, J. E TOTH, K.; **Íon - Selective Electrodes**, **Z. chem**, v.5, p.9,1965.

40. SYKUT, K. E. PREZEGALINSKI, M.; Eletrodo Seletivo de Membrana Heterogênea, **Folia Societatis Scientiarum Lublinensis**, v.16, p.15, 1974.
41. RUZICKA, J. I. LAMM, C. G., The Universal Ion - Selective Solid - State Electrode, **Anal. Chim. Acta**, v. 54, p.1, 1971.
42. MESARIC, S. E. DAHMEN, E. A. M. F.; Ion - Selective Carbon - Paste Electrodes for Halides and Silver(I) Ions; **Anal. Chim. Acta**; v.64, p.431, 1973.
43. Orion Research Inc., Cyanide Ion Electrode Instruction Manual, Cambridge MA, 1977.
44. COVINGTON, A., K., Ion-selective electrodes, **Critical Reviews Analytical chemistry, Florida**, 3, 355-406, 1974.
45. RUZICKA, J. E. HANSEN E. H.; Flow Injection analysis Part 1. A New Concept of Fast Continuous Flow Analysis; **Analitycal Chimica Acta**, v. 78, p.145 - 157, 1975
46. ALONSO. J.; BARTROLI, J.; LIMA, J. L. F. C. e MACHADO, A. A. S. C.; Seqüencial Flow Injection Determination of Calcion and Magnesion in Waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 179, p. 503-508, 1986.
47. ALEGRET, S.; BARTROLI, J.; LIMA, J. L. F. C.; MACHADO, A. A. S. C.; PAULIS, J. M.; Flow - Throught Sandwich PVC Matrix Membrane Electrode for Flow Injection Analysis, **Anal. Lett.**, v. 18, p. 2291-2303, 1985.

48. FERREIRA; I. M. P. L. O. e LIMA, J. L. F. C. Tubular electrode and Other Devices for Potenciometric Detection in FIA, **J. Flow Injection Anal.** v.10, n.1, p.17-32, 1993.
49. FANG, Z. Nonequilibrated Sample Manipulation. The essence of flow injection analysis. **Microchemical Journal**, v.45, n.2, p. 137-142, 1992.
50. MALCOLME-LAWES, D.J. Microcomputers and Laboratory Instrumentation, **Plenum Press**, New York, 1984.
51. Sistema de Aquisição de Dados e Controle MQI 12/8PCC, Microquímica Ind. Com. e Repr. Ltda.
52. BRIEN, S. O., Turbo Pascal 7.0 - Completo e Total, São Paulo, McGraw - Hill, 1979.
53. M. HANGOS-MAHR e E. PUNGOR, Separation and Automatic Spectrophotometric Determination of Low Concentrations of Cyanide in Water, **Anal. Chim. acta** , v. 178, p. 289-298, 1985.
54. F. B. FISCHER e J. S. BROWN, Colorimetric Determination of Cyanide in Stack Gas and Waste Water, **Anal. Chem.**, v. 24, p. 1440, 1952.
55. W. N. ALDRIDGE, Method Change Aldridge, **Analyst**, v. 69, v. 70, p. 474, 1952.

56. J. EPSTEIN, A Sensitive Spectrophotometric Method, **Anal. Chem.**, v. 19, p. 272, 1947.
57. GOULDEN, P. D. , AFGHAN B. K. and Brooksbank P. Determination of Nanogram Quantities of Simple and Complex Cyanide in Water. **Anal. Chem.**, v. 44, p. 1845-1849, 1972.
58. HANGOS-MAHR, PUNGOR E, KUZNECOV V., Separation and Automatic Spectrophotometric Determination of Low Concentrations of Cyanide in Water, **Anal Chim Acta**, v. 178, p. 289, 1985.
59. T. P. LINCH, Determination of Free Cyanide in Mineral Leachates, **Analyst**, v. 109, p. 421, 1984.
60. HANSEN, E. H.; RUZICKA, J.; WILSON, J. N.; **Analyst**, v. 108, p. 470, 1978.
61. HANSEN, E. H., GHOSE, A. K. ; RUZICKA, J., Another Interesting Application of Flowthrough Electrodes is in Flow-Injection Analysis **Analyst**, v. 102, p. 705, 1977.
62. E. FIGUEROLA, A. FLORIDO, M. AGUILAR; J. DE PABLO, Sequential Flow-Injection Determinations of Cyanide and Weak Metal-Cyanide Complexes with Flow-Through Heterogeneous Membrane Electrodes, **Anal. Chim Acta**, Amsterdam, v.215, p. 283-288, 1988.
63. FRICKE, Gordon H; KUNTZ, Martha, J.; Inexpensive solid - State Ion Selective electrode for Student Use, **Journal of Chemical Education**, v. 54, p. 517 - 520,1977.

64. MARIN, M. A. B.; GANZAROLLI, E. M.; QUEIRÓZ, R. U.; SOUZA, I. G. Uma Célula Simples para Adaptação de Eletrodos Seletivos Comerciais em Sistemas de Análise em Fluxo, **Quím. Nova**, v. 21, n. 6, 1998.
65. MACHADO, A. A. S.; Conductive Epoxy - based Ion - Selective Eletrodes, **Analyst**, v. 119, p. 2263-2273, 1974.
66. LIMA, José L. F. Da C.; Machado, A. A. S. C.; Construção e Avaliação De Electrodes Seletivos de Halogenetos com Suporte de Resina Condutora, **Rev. Port. Quim.**, Portugal, v. 21, p. 153-170, 1979.
67. BUCK, R. P.; Theory of Potential Distribution na Response of Solid Stade Membrane Electrodes, **Anal. Chem.**, v. 40, p. 1432-1439, 1968.
68. SERJANT, E. P.; Potentiometry and Potentiometric Titrations, **Analysis Chemical**, v. 69, p. 236-341, 1984.
69. SEKERKA, I.; LECHNER, J. F.; Potentiometric Determination of Lows Levels of Simple and Total Cyanides, **Water Research**, v. 10, p. 479, 1976.
70. HEGARTY, J. V.; WADSWORTH, G. R. The Amount of Ion in Process Cassava (*Manihot utilissima*). **J. Trop. Med. Hyg.**, v. 71, f. 2, p. 51, 1968.

---

**PUBLICAÇÕES EM LIVROS DE RESUMOS DE CONGRESSOS**

- Marin, M. A. B.; Lehmkuhl, A.; Silva L. M.; Souza e I. G. e Queiróz, R. R. U. Desenvolvimento de um Eletrodo Tubular Sensível a Íon Cianeto para Aplicação em Sistemas de Análise por Injeção em Fluxo. In: IX Encontro Nacional de química Analítica, Livro de Resumos, 351, São Carlos - SP, 1.997.
- Marin, M. A. B.; Lehmkuhl, A.; Silva L. M.; Souza I. G. e Queiróz, R. R. U. Sistema Automático para Determinação Sequencial de Cianeto Livre e Total Empregando Detector Potenciométrico em Sistemas FIA. In: IX Encontro Nacional de química Analítica, Livro de Resumos, São Carlos – SP, p. 137, 1.997.
- Marin, M. A. B.; Lehmkuhl, A.; Ganzarólli, E. M.; Souza e I. G. e Queiróz, R. R. U. Desenvolvimento de um Eletrodo Tubular Sensível a Íon Cianeto Para Aplicação em Sistemas de Análise por Injeção em Fluxo. In: V Encontro Nacional de química Analítica, Livro de Resumos, QA - 45, Porto Alegre, 1.997.
- Marin, M. A. B.; Lehmkuhl, A.; Ganzarólli, E. M.; Souza e I. G. e Queiróz, R. R. U. Sistema Automático para Determinação Sequencial de Cianeto Livre e Total Empregando Detector Potenciométrico em Sistemas FIA. In: V Encontro Nacional de química Analítica, Livro de Resumos, QA - 44, Porto Alegre, 1.997.

---

**PUBLICAÇÕES EM LIVROS DE RESUMOS DE CONGRESSOS**

- Marin, M. A. B.; Lehmkuhl, A.; Silva L. M.; Souza e I. G. e Queiróz, R. R. U. Desenvolvimento de um Eletrodo Tubular Sensível a Íon Cianeto para Aplicação em Sistemas de Análise por Injeção em Fluxo. In: IX Encontro Nacional de química Analítica, Livro de Resumos, 351, São Carlos - SP, 1.997.
- Marin, M. A. B.; Lehmkuhl, A.; Silva L. M.; Souza I. G. e Queiróz, R. R. U. Sistema Automático para Determinação Sequencial de Cianeto Livre e Total Empregando Detector Potenciométrico em Sistemas FIA. In: IX Encontro Nacional de química Analítica, Livro de Resumos, São Carlos – SP, p. 137, 1.997.
- Marin, M. A. B.; Lehmkuhl, A.; Ganzarolli, E. M.; Souza e I. G. e Queiróz, R. R. U. Desenvolvimento de um Eletrodo Tubular Sensível a Íon Cianeto Para Aplicação em Sistemas de Análise por Injeção em Fluxo. In: V Encontro Nacional de química Analítica, Livro de Resumos, QA - 45, Porto Alegre, 1.997.
- Marin, M. A. B.; Lehmkuhl, A.; Ganzarolli, E, M.; Souza e I. G. e Queiróz, R. R. U. Sistema Automático para Determinação Sequencial de Cianeto Livre e Total Empregando Detector Potenciométrico em Sistemas FIA. In: V Encontro Nacional de química Analítica, Livro de Resumos, QA - 44, Porto Alegre, 1.997.

- Marin, M. A. B.; Ganzarolli, E, M.; Souza I. G. e Queiróz, R. R. U. Uma Celúla Simples para Adaptação de Eletrodos Seletivos em sistemas de Análises em Fluxo. In: 21<sup>a</sup> Reunião Anual da sociedade de Química, QA 115, Poços de Caldas, MG, 1.998.
  
- Marin, M. A. B.; Souza I. G. ; Queiróz, R. R. U e Rocha, E. C.; Otimização Quimiométrica de um Sistema Automático com Detecção Potenciométrica para Determinação de Cianeto Livre e Total em Resíduos de Fecularias 21<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade de Química, QA 135, Poços de Caldas, MG, 1.998.

## **PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS**

- Marin, M. A. B.; Ganzarolli, E, M.; Souza e I. G. E Queiróz, R. R. U.; Uma Célula Simples para Adaptação de Eletrodos Seletivos Comerciais em Sistemas de Análise em Fluxo, Química Nova, v. 21, n. 6, 1998.
- Marin, M. A. B.; Lehmkuhl, A.; Ganzarolli, E, M.; Souza e I. G. e Queiróz, R. R. U.; Sequential Determination of Free and Total Cyanide by Flow Injection, Journal of Automatic Chemistry, em Impressão.
- Marin, M. A. B.; Silva, J. B. B.; Lehmkuhl, A.; Ganzarolli, E, M.; Souza e G. e Queiróz, R. R. U.; sistema Automático para Determinação Sequencial de Cianeto Livre e Total Empregando Eletrodo Íon-Seletivo de Membrana Tubular, Quím. Nova, aceito.
- Marin, M. A. B.; Silva, J. B. B.; Souza I. G. ; Queiróz, R. R. U. e Rocha, E. C. ; Simplex Otimization of Automatic Potentiometric System Determination of Free and Total Cyanide in Residual Waters, Talanta, Submetido.
- Marin, M. A. B.; Silva C. R.; Ganzarolli, E, M.; Souza e I. G. e Queiróz, R. R. U.; Construção e Avaliação de Eletrodos de Configuração Convencional e Tubular Sensível a Ion Cianeto em Sistemas de Análise em Fluxo, em confecção.

```

program angelica;

uses dos,crt,uncrt,utiarq,unarquiv,untela,utitexto,ungrafic,
GRAPH,unirqmqi,unregres,unsenha,unconvad,utisenha,
utiparam, unstring,untecl,unmtm;

const titulo='POTENCIOMETRIA';
      frase1='AQUISICAO DE DADOS';
      mensagem='[ESC] TERMINA';
      software='angelica';
      qtddpar=11;
var arquivo:array [1..2] of string;
    coefa,coefb,coefc:array [1..2] of real;
    param:array [1..qtddpar] of word;
    count,countempo,metodo,plvctrl:word;
    valviberada,acionarvalv,libera:boolean;
    tiporegressao:char;
    palavrasaida:array [1..2] of byte;
    palavrnormal:array [0..2] of byte;
    injecao:byte;
    cta:array [6..8] of word;
    saida : word absolute      $0040:$0008;

procedure get_resultado(arq_name:string;metodo:word);
var arq:text;
    i,j,max:word;
    voltmax:array [1..50] of real;
    conc1,conc2,desvio,tensao,soma:real;

procedure escreve_valores;
var i:word;
begin
  prepara_tela(2,16,2,1,"");
  divide_tela_crt(40,5,23,179);
  for i:=1 to max do begin
    gotoxy(45,6+i);write(voltmax[i]:8:5);
  end;
end;
procedure escreve_resultados_linear;
begin
  calcula_media(voltmax,max,tensao,desvio,soma);
  gotoxy(4,8);write('DDP = ',tensao:8:5,'
',chr(241),desvio:8:5);
  conc1:=(tensao - coefc[metodo]) / coefb[metodo];
  gotoxy(4,10);write('LOG [ ] = ',conc1:9:6,'
',chr(241),desvio*100/tensao:5:2,'%');
  conc1:=exp(conc1*ln(10));
  gotoxy(4,12);write(' [ ] = ',conc1:9:6);
end;

procedure escreve_resultados_grau2;
begin
  calcula_media(voltmax,max,tensao,desvio,soma);
  gotoxy(4,8);write('DDP = ',tensao:8:5,'
',chr(241),desvio:8:5);
  if (bascara(coefa[metodo],coefb[metodo],coefc[metodo]-
tensao,conc1,conc2)) then begin
    gotoxy(4,10);write('LOG [ ] = ',conc1:9:6,'
',chr(241),desvio*100/tensao:5:2,'%');
    conc1:=exp(conc1*ln(10));
    gotoxy(4,11);write(' [ ] = ',conc1:9:6);
    gotoxy(4,13);write('LOG [ ] = ',conc2:9:6,'
',chr(241),desvio*100/tensao:5:2,'%');
    conc2:=exp(conc2*ln(10));
    gotoxy(4,14);write(' [ ] = ',conc2:9:6);
  end
  else erro('PROBLEMAS NO CALCULO DA
CONCENTRACAO',ch,false);
end;

begin
  if (existe_arquivo(arq_name)) then begin
    assign(arq,arq_name);
    {$i-}

```

```

      reset(arq);
      max:=0;
      while (not eoln(arq)) do begin
        inc(max);
        read(arq,voltmax[max]);
      end;
      i:=1;
      repeat
        escreve_valores;
        if (tiporegressao='1') then escreve_resultados_linear
        else if (tiporegressao='2') then
          escreve_resultados_grau2;
        gotoxy(45,6+i);
        ch:=#0;
        repeat
          ch:=upcase(readkey);
          until (ch<>#0);
          case ch of
            UP : dec(i);
            DN : inc(i);
            del : if (max>1) then begin
                    for j:=i to max-1 do
                      voltmax[j]:=voltmax[j+1];
                    dec(max);
                  end;
            if (i=0) then i:=max else if (i=max+1) then i:=1;
          until (ch=#27);
        end;
        ch:=#0;
      end;

procedure monta_tela_registro;
begin
  inicializacao;
  monta_tela_grf(titulo,frase1,mensagem);
  monta_abc_nrm(x1,x2,0,param[4],5,10,'TEMPO (Seg.)');
  line(X1,(Y2+Y1) div 2,X2,(Y2+Y1) div 2);
  monta_ord_nrm(y1,(y2+y1) div
2,0,param[3]/1000,10,2,'E (mvolts)');
  monta_ord_nrm((y2+y1) div
2,y2,0,param[3]/1000,10,2,'E (mvolts)');
end;

procedure limpeza;
var bytctrl,paivctrl,i,j,k:byte;
    sair:boolean;
    code:word;
procedure automatico;
begin
  sair:=false;
  repeat
    j:=0;
    inc(j);
    i:=0;
    repeat
      inc(i);
      if (j=1) then port[saida]:=palavrasaida[i];
      if (j=2) then port[saida]:=palavrasaida[i];
      k:=0;
      repeat
        inc(k);
        delay(100);
        if keypressed then sair:=true;
        until (k=20) or (sair);
      until (i>=2) or (sair);
      until (j>=2) or (sair);
      port[saida]:=palavrnormal[0];
    end;
  end;

begin
  ch:=#0;
  prepara_tela(2,17,2,3,"");

```

```

gotoxy(10,08);write(['1..8' LIGA/DESL. VALVULAS
(1 a 8)];
gotoxy(10,11);write(['9' AÇIONA AUTOMAT. (2
seg.)]);
gotoxy(10,14);write(['0' DESLIGA VALVULAS'];
palavctrl:=0;
repeat
if keypressed then begin
ch:=upcase(readkey);
if (ch in ['0'..'9']) then begin
gotoxy(10,20);write('OPÇÔ = ',ch);
end;
case ch of
'1'..'8' : begin
val(ch,bytcrl,code);
palavctrl:=palavctrl xor (1 shl (bytcrl-1));
port[saida]:=palavctrl;
end;
'0' : begin
palavctrl:=0;
port[saida]:=palavctrl;
end;
'9' : automatico;
end;
end;
until (ch=#27);
ch:=#0;
end;

procedure inicia_variaveis_sempre;
var i:byte;
begin
for i:=6 to 8 do cta[i]:=taxa div param[i];
injecao:=8;
libera:=false;
count:=0;
countempo:=0;
palavrasaida[1]:=6;
palavrasaida[2]:=1;
acionarvalv:=false;
valvliberada:=true;
for i:=0 to 2 do palavrnormal[i]:=0;
port[saida]:=palavrnormal[metodo];
end;

procedure inicia_variaveis_unico;
var i:integer;
begin
tiporegressao:='1';
for i:=1 to 2 do begin
coefa[i]:=0;
coefb[i]:=0;
coefc[i]:=0;
end;
taxa:=1000;
metodo:=0;
inicia_variaveis_sempre;
end;

procedure getcondini;
const condini:array[1..qtddpar] of word =
(100,100,1000,100,1,20,10,2,120,3,1000);
var i:word;
begin
for i:=1 to qtddpar do param[i]:=condini[i];
end;

procedure save_conc(npadrao:byte);
var arqmax,arqtmp:array [1..2] of text;
aux1,aux2:string;
i,j,code:word;
valor:array [1..13] of real;
erroread:boolean;
begin

```

```

prepara_tela(2,11,2,2,");
i:=0;
repeat
inc(i);
repeat
str(i,aux1);
aux2:=";
texto_crt(10,10,10,'CONCENTRACAO PADRAO
'+aux1+' ',aux2,ch,1,7);
val(aux2,valor[i],code);
until ((valor[i]>0) and (code=0)) or (ch=#27);
until (ch=#27) or (i=npadrao);
if (ch=#27) then exit;
{$i-}
erroread:=false;
for i:=1 to 2 do begin
assign(arqmax[i],arquivo[i]+' .cal');
assign(arqtmp[i],arquivo[i]+' .tmp');
reset(arqmax[i]);
if (ioresult<>0) then erroread:=true;
rewrite(arqtmp[i]);
if (ioresult<>0) then erroread:=true;
j:=0;
repeat
inc(j);
readln(arqmax[i],aux1);
if (ioresult<>0) then erroread:=true;
writeln(arqtmp[i],valor[j]:9:6,aux1);
if (ioresult<>0) then erroread:=true;
until (erroread) or (j=npadrao) or (aux1="");
close(arqmax[i]);
if (ioresult<>0) then erroread:=true;
close(arqtmp[i]);
if (ioresult<>0) then erroread:=true;
erase(arqmax[i]);
if erroread then erro('ERRO DE LEITURA. ',ch,false);
if ((aux1="") or erroread) then erase(arqtmp[i])
else rename(arqtmp[i],arquivo[i]+' .cal');
end;
{$i+}
end;

procedure get_curva(tipo:word);
var media,tensao,logconc,conc:array [1..13] of real;
volt:array [1..13,1..13] of real;
qtdd:array [1..13] of byte;
aux:string;
arq:text;
desvio,desvio2,corr,soma:real;
lin,code:word;
i,m:byte;
erroread:boolean;

procedure escreve_valores;
var k:byte;
begin
clrscr;
gotoxy(3,1);write('PONTO SINAL');
for k:=1 to qtdd[i] do begin
gotoxy(3,k+1);write(k:3,volt[i,k]:11:5);
tensao[k]:=volt[i,k];
end;
calcula_media(tensao,qtdd[i],media[i],desvio,soma);
gotoxy(1,16);write('CORR. = ',corr:7:5,' DESVIO =
',desvio2:7:5);
gotoxy(1,17);write('MEDIA = ',media[i]:8:5,'
',chr(241),desvio:6:5);
end;

procedure escreve_sinal;
var k:byte;
begin
window(41,6,79,22);
escreve_valores;

```

```

window(1,1,80,25);
end;

procedure change_sinal;
var k,l:byte;
    ch:char;
    tmp:array [1..13] of real;
    oldqtdd:byte;
begin
    window(41,6,79,22);
    for k:=1 to qtdd[i] do tmp[k]:=volt[i,k];
    oldqtdd:=qtdd[i];
    k:=1;
    repeat
        escreve_valores;
        cor(1,7);
        gotoxy(3,k+1);write(k:3,volt[i,k]:11:5);
        cor(7,1);
        ch:=#0;
        repeat
            if keypressed then ch:=uppercase(readkey);
            until (ch in [#13,del,up,dn,#27]);
            if (ch=del) then begin
                if (qtdd[i]>1) then begin
                    for l:=k to qtdd[i]-1 do volt[i,l]:=volt[i,l+1];
                    dec(qtdd[i]);
                end;
            end
            else if (ch=dn) then inc(k)
            else if (ch=up) then dec(k);
            if (k=0) then k:=qtdd[i]
            else if (k=qtdd[i]+1) then k:=1;
            until ((ch=#13) or (ch=#27));
            if (ch=#27) then begin
                qtdd[i]:=oldqtdd;
                for k:=1 to qtdd[i] do volt[i,k]:=tmp[k];
            end;
        end;
    end;

procedure escreve_medias;
var k,l:byte;
procedure escreveregressaograu2;
var coef:array [1..3] of real;
begin
    regressao_polinomial(logconc,media,coef,2,lin,corr,desvi
o2);
    coefa[tipo]:=coef[1];coefb[tipo]:=coef[2];coefc[tipo]:=coef
3);
    gotoxy(1,14);write('DDP = A*LOG[]^2 + B*LOG[] + C');
    gotoxy(1,15);write('A = ',coefa[tipo]:10:7);
    gotoxy(1,16);write('B = ',coefb[tipo]:10:7);
    gotoxy(1,17);write('C = ',coefc[tipo]:10:7);
end;

procedure escreveregressaograu1;
var coef:array[0..1] of real;
begin
    regressao_polinomial(logconc,media,coef,1,lin,corr,desvi
o2);
    if (calculook) then begin
        coefb[tipo]:=coef[1];
        coefc[tipo]:=coef[0];
        if (coefb[tipo]=0) then erro('COEF. ANG. = 0.
RECALIBRAR.',ch,false);
        gotoxy(1,14);write('DDP = B*LOG[ ] + C');
        gotoxy(1,15);write('B = ',coefb[tipo]:10:7);
        gotoxy(1,16);write('C = ',coefc[tipo]:10:7);
    end;
end;

begin
    window(2,6,39,22);
    clrscr;
    gotoxy(5,1);writeln('CONC. MEDIA DESV.');
```

```

for k:=1 to lin do begin
    for l:=1 to qtdd[k] do tensao[l]:=volt[k,l];
    calcula_media(tensao,qtdd[k],media[k],desvio,soma);

gotoxy(1,k+1);write(conc[k]:10:6,media[k]:9:5,desvio:9:5);
    if (conc[k]>0) then logconc[k]:=ln(conc[k])/ln(10)
    else logconc[k]:=0;
end;
if (tiporegressao='1') then escreveregressaograu1
else if (tiporegressao='2') then escreveregressaograu2;
window(1,1,80,25);
end;

procedure elimina_padrao;
var k,l:byte;
begin
    for k:=i to lin-1 do begin
        conc[k]:=conc[k+1];
        for l:=1 to qtdd[k] do volt[k,l]:=volt[k+1,l];
        qtdd[k]:=qtdd[k+1];
    end;
    dec(lin);
    ch:=#0;
end;

procedure changeregressao;
begin
    erro('DIGITE TIPO DE REGRESSAO : ',ch,true);
    if (ch in ['1','2']) then tiporegressao:=ch
    else erro('TIPO REGRESSAO INVALIDO.',ch,false);
end;

begin
    code:=0;
    ln:=0;
    if (not existe_arquivo(arquivo[tipo]+'cal')) then begin
        erro('ARQ. '+arquivo[tipo]+'MAX NAO
EXISTE.',ch,false);
        exit;
    end;
    assign(arq,arquivo[tipo]+'cal');
    {$i-}
    reset(arq);
    erroread:=false;
    if (ioresult<>0) then erroread:=true;
    while not eof(arq) do begin
        inc(lin);
        qtdd[lin]:=0;
        read(arq,conc[lin]);
        if (ioresult<>0) then begin
            erroread:=true;
            conc[lin]:=0;
        end;
        while not eoln(arq) do begin
            inc(qtdd[lin]);
            read(arq,volt[lin,qtdd[lin]]);
            if (ioresult<>0) then erroread:=true;
        end;
        readln(arq);
        if (ioresult<>0) then erroread:=true;
    end;
    {$i+}
    prepara_tela(2,13,2,4,' [F3] GRAVA [TAB] TABELA [F8]
REGR. ');
    divide_tela_crt(40,5,23,179);
    if erroread then begin
        erro('ERRO DE LEITURA. ',ch,false);
        exit;
    end;
    i:=1;
    ch:=#0;
    repeat
        case ch of
            up : dec(i);
```

```

    tab : change_sinal;
    #13,dn : inc(i);
    FB : changeregressao;
end;
if (i=0) then i:=1;else if (i=lin+1) then i:=1;
escreve_medias;
escreve_sinal;
str(conc[i]:10:6,aux);
texto_crt(2,6+i,10,"aux,ch,1,7);
if (ch=#13) then val(aux,conc[i],code);
if (aux=") then elimina_padrao;
if (code<>0) then begin
    ch:=#0;
    code:=0;
end;
gotoxy(2,6+i);write(conc[i]:10:6);
until ((ch=#27) or (ch=#61));
if (ch=#61) then begin
    rewrite(arq);
    for i:=1 to lin do begin
        write(arq,conc[i]:9:6);
        for m:=1 to qtdd[i] do write(arq,volt[i,m]:8:5);
        writeln(arq);
    end;
    close(arq);
end;
end;

procedure leitura_placa;
interrupt;
begin
    inc(count);
    if (count>=cta[injecao]) then begin
        libera:=true;
        count:=0;
    end;
    if (acionarvalv) and (valMiberada) then begin
        port[saida]:=palavrasaida[metodo];
        valMiberada:=false;
        acionarvalv:=false;
    end;
    if (not valMiberada) then begin
        inc(counttempo);
        if (counttempo>=param[metodo]) then begin
            port[saida]:=palavranormal[metodo];
            counttempo:=0;
            valMiberada:=true;
        end;
    end;
    port[$20]:=$20;
end;

procedure calibrar;
var arq,arqmax:array [1..2] of text;
    f:file of byte;
    ch:char;
    aux,aux2:string;
    padrao,i,j,code:word;
    yinic,yfin,ponto:array [1..2] of word;
    xplot,yplot:longint;
    tensao,tensaoaux:real;
    tempo:array [1..2] of real;
    voltmax:array [1..13,1..2] of real;
    incntempo:array [6..8] of real;
    registrar,first5:boolean;

procedure trata_bs;
begin
    voltmax[ponto[metodo],metodo]:=0;
    msggrfreal(232,469,0,voltmax[ponto[metodo],metodo],7,4);
    injecao:=7;
    ch:=#0;
end;

```

```

procedure trata_tab;
begin
    metodo:=metodo xor 3;
    msggrfint(520,469,0,metodo);
    msggrf(440,469,0,' ');
    msggrf(616,469,0,' ');
    msggrfint(624,469,0,ponto[metodo]);
    ch:=#0;
end;

procedure trata_f10;
begin
    trata_bs;
    injecao:=6;
    acionarvalv:=true;
end;

procedure trata_space;
begin
    registrar:=not registrar;
    ch:=#0;
end;

procedure trata_enter;
begin
    inc(ponto[metodo]);
    msggrf(624,469,0,' ');
    msggrfint(624,469,0,ponto[metodo]);
    injecao:=7;
    ch:=#0;
end;

procedure trata_mais;
begin
    if (injecao>6) then dec(injecao);
    ch:=#0;
end;

procedure trata_menos;
begin
    if (injecao<8) then inc(injecao);
    ch:=#0;
end;

procedure trata_f5;
begin
    if (first5) then begin
        registrar:=false;
        tensaoaux:=tensao;
        injecao:=8;
        acionarvalv:=true;
        first5:=false;
    end
    else begin
        if (tensao*1.05<=tensaoaux) then begin
            sound(200);delay(500);nosound;delay(500);
            first5:=true;
            ch:=#0;
        end;
    end;
end;

begin
    ch:=#0;
    first5:=true;
    prepara_tela(2,11,2,2);
    for metodo:=1 to 2 do begin
        aux="";
        aux2:='NOME ARQUIVO METODO';
        +strings(metodo,1,0)+' : ';
        abre_arquivo(arq[metodo],aux,'fia',aux2,'?',ch);
        if (ch=#27) then exit;
        arquivo[metodo]:=copy(aux,1,length(aux)-4);
    end;
end;

```



```

msggrfreal(240,469,0,voltmax[metodo,ponto[metodo]],7,4
);
ch:=#0;
end;

procedure trata_tab;
begin
metodo:=metodo xor 3;
msggrfint(520,469,0,metodo);
msggrf(440,469,0,' ');
msggrf(560,469,0,' ');
msggrfint(568,469,0,ponto[metodo]);
ch:=#0;
end;

procedure trata_enter;
begin
injecao:=7;
inc(ponto[metodo]);
msggrf(568,469,0,' ');
msggrfint(568,469,0,ponto[metodo]);
ch:=#0;
end;

procedure trata_f10;
begin
trata_bs;
injecao:=6;
acionarvalv:=true;
end;

procedure trata_mais;
begin
if (injecao>6) then dec(injecao);
ch:=#0;
end;

procedure trata_menos;
begin
if (injecao<8) then inc(injecao);
ch:=#0;
end;

begin
if (tiporegressao='1') and ((coefb[1]=0) or (coefb[2]=0))
then begin
erro('SISTEMA NAO CALIBRADO.',ch,false);
exit;
end;
ch:=#0;
pivctrl:=( $CO and $F7) or (param[5]-1);
ch:=#0;
prepara_tela(2,16,2,2,"");
for j:=1 to 2 do begin
aux:="";
aux2:='NOME ARQUIVO METODO '+strings(j,1,0)+'';
;
abre_arquivo(arq[j],aux,'amo',aux2,'?',ch);
if (ch=#27) then exit;
arquivo[j]:=copy(aux,1,length(aux)-4);
if (j=2) then begin
if (arquivo[1]=arquivo[2]) then begin
erro('ARQUIVOS DEVEM TER NOMES
DIFERENTES.',ch,false);
dec(j);
end;
end;
for i:=1 to 13 do voltmax[j,i]:=0;
ponto[j]:=1;
end;
monta_tela_registro;
yalto[1]:=Y1;
ybaixo[1]:=(Y1+Y2) div 2;
yalto[2]:=ybaixo[1];

```

```

ybaixo[2]:=Y2;
registrar:=true;
inicia_variaveis_sempre;
for i:=1 to 2 do tempo[i]:=0;
for i:=6 to 8 do inctempo[i]:=1/param[i];
metodo:=1;
msg_tela(570,40,0,',' ,'[ENTER]]NOVO[PONTO]');
msg_tela(570,72,0,',' ,'[BCKSPC]]ZERA[MAXIMO]');
msg_tela(570,104,0,',' ,'[F3]]TERMINA');
msg_tela(570,136,0,',' ,'[SPACE]]PARAR[CONT.]');
msg_tela(570,168,0,',' ,'[F10]]INJETA[AMOS.]');
msg_tela(570,200,0,',' ,'[TAB]]TROCA[MET.]');
msg_tela(570,232,0,',' ,'[ +/- ]| VELOC.| PLACA');
msggrf(184,469,0,'Vmax= DDP= T= M=
Pt=');
msggrfint(520,469,0,metodo);
msggrfint(568,469,0,ponto[metodo]);
get_atraso(param[9]);
ch:=#0;
inicia_aquisicao(@leitura_placa);
repeat
if keypressed then begin
ch:=readkey;
if (ch<>#0) then begin
if (ch=#68) then trata_f10
else if (ch=#32) then trata_space
else if (ch=#08) then trata_bs
else if (ch=#13) then trata_enter
else if (ch=#09) then trata_tab
else if (ch='+') then trata_mais
else if (ch='-') then trata_menos
else if (ch in [#27,#61]) then
else ch:=#0;
end;
end;
if libera then begin
tensao:=conversao_a_d(param[11],pivctrl);
if (tensao<0) then tensao:=-tensao;
libera:=false;
if (registrar) then begin
tempo[metodo]:=tempo[metodo] +
inctempo[injecao];
yplot:=round(yalto[metodo]-ybaixo[metodo]-
yalto[metodo])*(tensao-(param[3]/1000))/(param[3]/1000);
xplot:=round(X1+tempo[metodo]*(X2-
X1)/param[4]);
putpixel(xplot,yplot,15);
writeln(arq[metodo],tempo[metodo]:8:2,tensao:8:5);
end;
msggrfreal(448,469,0,tempo[metodo],4,2);
msggrfreal(336,469,0,tensao,7,4);
if (tensao>voltmax[metodo,ponto[metodo]]) then
begin
voltmax[metodo,ponto[metodo]]:=tensao;

msggrfreal(232,469,0,voltmax[metodo,ponto[metodo]],7,4
);
end;
end;
until (ch=#27) or (ponto[metodo]>param[10]);
termina_aquisicao;
closegraph;
for i:=1 to 2 do close(arq[i]);
for i:=1 to 2 do begin
assign(f,arquivo[i]+'amo');
reset(f);
if (filesize(f)=0) then begin
close(f);
erase(f);
end;
end;
end;
for i:=1 to 2 do begin
dec(ponto[i]);
if (ponto[i]>0) then begin

```

```

    assign(arq[i],arquivo[i]+'res');
    rewrite(arq[i]);
    for j:=1 to ponto[i] do write(arq[i],voltmax[i,j]:8:5);
    writeln(arq[i]);
    close(arq[i]);
end;
end;
for i:=1 to 2 do begin
    if ((ponto[i]>0) and ((coefa[i]<>0) or
(tiporegressao<>'1')))) then
        get_resultado(arquivo[i]+'res',i);
    end;
end;

procedure analise_medidas;
var aux,aux2:string;
    arq:text;
    i:word;
begin
    for i:=1 to 2 do begin
        prepara_tela(2,16,2,3,");
        if not (((coefa[i]=0) and (tiporegressao='2')) or
        ((coefb[i]=0) and (tiporegressao='1')))) then begin
            aux:="";
            aux2:='NOME ARQUIVO METODO
'+strings(i,1,0)+' ':';
            abre_arquivo(arq,aux,'amo',aux2,'R',ch);
            if (ch<>#27) then begin
                fecha_arquivo(arq);
                delete(aux,length(aux)-2,3);
                get_resultado(aux+'res',i);
            end;
        end
        else erro('SISTEMA NAO CALIBRADO',ch,false);
    end;
end;

procedure teste_membrama;
var f:text;
    aux,aux2:string;
    tensao,tensaozero:real;
    tempo,nint:word;
    xplot,yplot:longint;
begin
    plvctrl:=( $CO and $F7) or (param[5]-1);
    ch:=#0;
    prepara_tela(2,16,2,2,");
    aux:='teste';
    aux2:='DIGITE O NOME DO ARQUIVO
(S/EXTENSAO): ';
    abre_arquivo(f,aux,'mbr',aux2,'?',ch);
    inicializacao;
    monta_tela_grf(titulo,frase1,mensagem);
    monta_ord_nrm(y1,y2,0,param[3]/1000,10,2,TENSAO
(Volts));
    monta_abc_nrm(x1,x2,0,param[4],5,10,TEMPO (Seg.));
    inicia_variaveis_sempre;
    get_atraso(param[9]);
    ch:=#0;
    tensao:=0;
    metodo:=1;
    inicia_aquisicao(@leitura_placa);
    repeat
        if keypressed then ch:=readkey;
        if (ch=bs) then begin
            ch:=#0;
            tensao:=0;
            nint:=0;
        end;
        tensao:=tensao+conversao_a_d(param[11],plvctrl);
        inc(nint);
        msggrfreal(240,469,0,tensao/nint,7,4);
    until (ch=#13);
    if (tensao<0) then tensao:= -tensao;

```

```

tensaozero:=tensao/hint;
tempo:=0;
ch:=#0;
repeat
    if keypressed then ch:=readkey;
    delay(500);
    tensao:=conversao_a_d(param[11],plvctrl);
    if (tensao<0) then tensao:= -tensao;
    inc(tempo);
    if (tensao<=tensaozero*21/20) then acionarvalv:=true;
    writeln(f,tempo:5,tensao:8:5);
    msggrfreal(240,469,0,tensao,7,4);
until (ch=#27);
termina_aquisicao;
fecha_arquivo(f);
closegraph;
end;

procedure analise_calibracao;
var aux,aux2:string;
    arq:array [1..2] of text;
    i:word;
    yalto,ybaixo:array [1..2] of word;
    yplot,xplot:longint;
    tensao,tempo:real;

procedure makefigrama;
begin
    while (not eof(arq[i])) do begin
        readln(arq[i],tempo,tensao);
        if (tempo>param[4]) or (tensao*1000>param[3]) then
            exit;
        yplot:=ybaixo[i] - round((ybaixo[i]-
yalto[i])*tensao*1000/param[3]);
        xplot:=X1 + round((X2-X1)*tempo/param[4]);
        putpixel(xplot,yplot,15);
    end;
    close(arq[i]);
end;

begin
    prepara_tela(2,12,2,2,");
    for i:=1 to 2 do begin
        aux2:='NOME ARQUIVO METODO '+strings(i,1,0)+' ':';
        aux:="";
        abre_arquivo(arq[i],aux,'fia',aux2,'R',ch);
        arquivo[i]:=copy(aux,1,length(aux)-4);
        if (ch=#27) then exit;
        reset(arq[i]);
    end;
    monta_tela_registro;
    yalto[1]:=Y1;
    ybaixo[1]:=(Y2+Y1) div 2;
    yalto[2]:=ybaixo[1];
    ybaixo[2]:=Y2;
    for i:=1 to 2 do makefigrama;
    ch:=leclado(true);
    ch:=#0;
    closegraph;
    for i:=1 to 2 do get_curva(i);
end;

procedure make_parametros;
const it : array [1..qtddpar] of string[49] = (
    'TEMPO ABERTURA VALVULA METODO 1
.....(mseg) = ',
    'TEMPO ABERTURA VALVULA METODO 2
.....(mseg) = ',
    'TENSAO MAXIMA DE LEITURA .....(mvolt) = ',
    'TEMPO TOTAL DE AQUISICAO DE DADOS
.....(seg) = ',
    'CANAL DE LEITURA .....(1-8) = ');

```

```

'FREQUENCIA DE AQUISICAO [INJECAO].....(Hz)
=,
'FREQUENCIA DE AQUISICAO [LIMPEZA] .....(Hz) =
',
'FREQUENCIA DE AQUISICAO [REPOUSO] .....(Hz)
=,
'TEMPO DE ATRASO DO CONVERSOR .....(clock)
=,
'NUMERO DE MULTIPLICATA ..... = ',
'NUMERO DE INTEGRACOES ..... = '
);
cdmax:array [1..qtddpar] of
real=(10000,10000,10000,10000,8,500,500,500,10000,10,
50000);
cdmin:array [1..qtddpar] of
real=(10,10,10,10,1,1,1,1,1,1,10);
dig:array [1..qtddpar] of byte=(0,0,0,0,0,0,0,0,0);
var status:char;
    paramtmp:array [1..qtddpar] of real;
    i:word;
begin
    for i:=1 to qtddpar do paramtmp[i]:=param[i];
    repeat
        prepara_tela(2,9,2,2, ' [F3] GRAVA PARAM. [F10]
        SENHA');

        status:=parametros(5,6,@it,sizeof(it),qtddpar,paramtmp,
        cdmax,cdmin,6,dig);
        if (status=#61) then begin
            for i:=1 to qtddpar do param[i]:=round(paramtmp[i]);
            grava_dados(software+'.ini',@param,sizeof(param));
        end;
        if (status=#68) then
            new_senha_crt(5,qtddpar+2+6,software+'.snh');
        until (status in [#27,#61]);
    end;

    procedure menu;
    var option:char;
    begin
        repeat
            inicia_variaveis_sempre;
            option:=#0;
            prepara_tela(2,1,2,1,"");
            gotoxy(20,10);write('[F1] CALIBRACAO');
            gotoxy(20,12);write('[F2] MEDIDAS');
            gotoxy(20,14);write('[F3] PARAMETROS');
            gotoxy(20,16);write('[F4] ANALISE CALIBRACAO');
            gotoxy(20,18);write('[F5] ANALISE MEDIDAS');
            gotoxy(20,20);write('[F6] LIMPEZA');
            repeat
                if keypressed then option:=upcase(readkey);
            until (option <> #0);
            case option of
                #59 : calibrar;
                #60 : medida;
                #61 : make_parametros;
                #62 : analise_calibracao;
                #63 : analise_medidas;
                #64 : limpeza;
                #65 : teste_membrama;
            end;
        until (option=#27);
    end;

begin
    teste_senha(software);
    chkcik(2);
    if (not le_dados(software+'.ini',@param,sizeof(param)))
    then getcondini;
    inicia_variaveis_unico;
    repeat
        menu;

```

```

    gotoxy(10,24);write('DESEJA SAIR?
[S/N]'+branco(5));
    ch:=upcase(readkey);
    until (ch='S');
    port[saida]:=0;
    clrscr;
end.

UNIT UNCONVAD;

INTERFACE
var atraso3us,atraso20us,atraso15us:word;
function conversao_a_d(integ,pctrl:word):real;
procedure get_atraso(conver:word);

IMPLEMENTATION

function aquisass(pctrl:word):integer;
assembler;
const TimerOn = $0C0;
    TimerOff = $00 ;
    AddConv = $30c;
    AddCtrl = $310;
    SmpHldOn = $0f7;
    SmpHldOf = $08 ;
asm
    mov ax, PCTRL
    mov dx, AddCtrl
    and al, SmpHldOn
    out dx, al
    or al, SmpHldof
    out dx, al
    mov cx, atraso3us
    @@AT2:loop @@AT2
    mov ax, Timeroff
    mov dx, AddConv
    out dx, al
    mov cx, atraso15us
    @@AT3:loop @@AT3
    in ax, dx
    xchg ah, al
    ror ax, 1
    ror ax, 1
    ror ax, 1
    mov bh, ah
    and ax, $0ff
    and bh, $80
    cmp bh, $80
    je @P
    neg ax
    @P: nop
end;

function conversao_a_d;
const prog :array [1..3] of byte =($CF,$EF,$DF);
    ganho:array [1..3] of byte =(1,10,100);
var i,g,newprog:word;
    media:longint;
begin
    port[$310]:=(pctrl or $F0) and $C7;
    asm
        mov cx, atraso20us
        @@AT1: loop @@AT1
    end;
    media:=aquisass((pctrl or $F0) and $CF);
    if ((media>-41) and (media <41)) then g:=3
    else if ((media>-410) and (media<410)) then g:=2
    else g:=1;
    newprog:=(pctrl or $F0) and prog[g];
    media:=0;
    for i:=1 to integ do media:=media+aquisass(newprog);
    conversao_a_d:=media/(INTEG*409.5*ganho[g]);

```

```

end;

procedure get_atraso(conver:word);
begin
  atraso3us:=(trunc(conver/5));
  atraso20us:=(trunc(conver*4/3));
  atraso15us:=conver;
end;
end.

UNIT UNCRT;

INTERFACE
const
Enter = #13; Esc= #27; F1 = #59; F6
= #64; Up = #72;off = false;
PgUp = #73; Nul= #0; F2 = #60;
F7 = #65; Le = #75; Ed = #79;
Home= #71; Del= #83; F3 = #61; F8
= #66; Ri = #77;on = true;
PgDn = #81; Ins= #82; F4 = #62; F9
= #67; Dn = #80;
Space = #32; Tab= #09; F5 = #63; F10=
#68; Bs = #8;
var ch:char;
function branco(ct:byte) :string;
procedure cor(C,F:byte);
procedure erro(ms:string;var option:char;le:boolean);
Procedure beep;
procedure aviso_sonoro(freq,delayson,delaynosom:word);
procedure avisa_fim(freq,delayson,delaynosom:word);

IMPLEMENTATION
uses crt;

function branco(ct:byte):string;
var st:string;
begin
  fillchar(st,ct+1,#32);
  st[0] := chr(ct);
  branco:= st;
end;

procedure cor(c,f:byte);
begin
  textcolor(c);
  textbackground(f);
end;

procedure beep;
begin
  sound(800);delay(100);nosound;delay(1000);
end;

procedure aviso_sonoro(freq,delayson,delaynosom:word);
begin
  sound(freq);delay(delayson);nosound;delay(delaynosom
);
end;

procedure avisa_fim(freq,delayson,delaynosom:word);
var i:word;
option:char;
begin
  option:=#0;
  repeat
    aviso_sonoro(freq,delayson,0);
    i:=0;
    repeat
      inc(i);
      delay(100);
      if keypressed then option:=upcase(readkey);
    until (i>=delaynosom div 100) or (option=#27);

```

```

until (option=esc);
end;

procedure erro;
var a : array [0..79] of word;
i : word;
begin
  for i:=0 to 79 do a[i]:=memw[$b800:i*2+3680];
  gotoxy(10,24);
  write(branco(length(ms)+2));
  cor(1,7);
  gotoxy(11,24);write(' '+ms+' ');
  cor(7,1);
  beep;
  if (le) then begin
    option:=#0;
    repeat
      if keypressed then option:=upcase(readkey);
    until (option <>#0);
  end;
  for i:=0 to 79 do memw[$b800:i*2+3680]:=a[i];
end;
end.

UNIT UNARQUIV;

INTERFACE
function existe_arquivo(mon : string):boolean;
function nome_correto(arquivo:string):boolean;
procedure grava_config(arq:string;dado:pointer;tam:word);
procedure
carrega_config(arq:string;dado:pointer;tam:word);

IMPLEMENTATION
function existe_arquivo(mon : string):boolean;
var arq : file of byte;
code : integer;
begin
  assign(arq,mon);
  {$I-}
  reset(arq);
  {$I+}
  code := ioresult;
  if (code=0) then
    if (filesize(arq)=0) then begin
      code:=1;
      close(arq);
    end;
    if code=0 then close(arq);
    existe_arquivo := (code = 0);
  end;

function nome_correto(arquivo:string):boolean;
var t:text;
begin
  if not existe_arquivo(arquivo) then begin
    {$I-}
    assign(t,arquivo);
    rewrite(t);
    {$I+}
    if ioresult<>0 then nome_correto := false
  else begin
    nome_correto := true;
    close(t);
    erase(t);
  end;
  end
  else nome_correto:=true;
end;

procedure
carrega_config(arq:string;dado:pointer;tam:word);

```

```

var f:file;
begin
  {$i-}
  assign(f,arq);
  reset(f,1);
  blockread(f,dado^,tam);
  close(f);
  {$i+}
end;

procedure grava_config(arq:string;dado:pointer;tam:word);
var f:file;
begin
  {$i-}
  assign(f,arq);
  rewrite(f,1);
  blockwrite(f,dado^,tam);
  close(f);
  {$i+}
end;
end.
```

UNIT UTIARQ;

INTERFACE

```

procedure abre_arquivo(var f:text;var
arq:string;ext,msg:string;tipo:char;var ch:char);
procedure fecha_arquivo(var f:text);
procedure
grava_dados(arqname:string;dadopointer:pointer;tam:word)
;
function
le_dados(arqname:string;dadopointer:pointer;tam:word):bo
olean;
```

IMPLEMENTATION

uses utitexto,unarquiv,uncrt;

```

procedure abre_arquivo;
var f_sair:boolean;
    aux:string;
procedure abre(var tipo:char);
begin
  {$i-}
  assign(f,aux);
  case tipo of
    'O','?','W' : rewrite(f);
    'A'       : append(f);
    'R','I'   : reset(f);
  end;
  f_sair:=true;
  arq:=aux
end;
begin
  tipo:=upcase(tipo);
  if not (tipo in ['O','A','R','I','W']) then tipo:='?';
  repeat
    repeat
      ch:=#0;
      aux:=arq;
      f_sair:=false;
      texto_crt(10,10,length(aux)+8,msg,aux,ch,1,7);
      if (ch=#27) then exit;
      aux:=aux+'.'+ext;
      if (not nome_correto(aux)) then erro('NOME ARQ.
INCORRETO',ch,false);
      until (nome_correto(aux));
      if (existe_arquivo(aux)) then begin
        if (tipo='?') then begin
          repeat
            erro('ARQ. JA EXISTE.
OVERWRITE/APPEND/NEW ? [O/A/N/Esc]',ch,true);
            until (ch in ['O','A','N',#27]);
```

```

        if (ch in ['O','A']) then tipo:=ch;
        if (ch=#27) then f_sair:=true;
      end;
      if (tipo in ['O','A','R','W','I']) then abre(tipo);
    end
  else begin
    if (tipo in ['R','I']) then erro('ARQUIVO NAO
EXISTE.',ch,false);
    if (tipo in ['O','A','?','W']) then abre(tipo);
  end;
  until (f_sair);
end;
```

procedure fecha\_arquivo(var f:text);

```

begin
  close(f);
  {$i+}
  if (IOResult<>0) then erro('ERRO NA
GRAVACAO.',ch,false);
end;
```

procedure grava\_dados;

```

var option:char;
begin
  repeat
    option:='N';
    grava_config(arqname,dadopointer,tam);
    if (ioresult<>0) then
      erro('ERRO DE GRAVACAO. REPETIR ? [S/N]
',option,true);
    until (option in ['N',#27]);
  end;
```

function le\_dados;

```

var option:char;
    i:byte;
    erroread:boolean;
begin
  erroread:=true;
  if (existe_arquivo(arqname)) then begin
    repeat
      option:=#0;
      carrega_config(arqname,dadopointer,tam);
      if (ioresult=0) then erroread:=false;
      if erroread then
        erro('ERRO DE LEITURA EM '+arqname+'
REPETIR ? [S/N],option,true);
      until (not erroread) or (option in ['N',#27]);
    end;
    le_dados:=not erroread;
  end;
END.
```

UNIT UNTELA;

INTERFACE

```

procedure
divide_tela_crt(posx,posy1,posy2:word;figura:byte);
procedure
dvide_tela_crb(posx1,posx2,posy:word;figura:byte);
procedure
prepara_tela(ntit,nfr1,nfr2,nmsg:byte;strmsg:string);
procedure tela1;
procedure tela2;
procedure tela3;
procedure tela4;
procedure tela6;
procedure tela_ensaio;
procedure tela_analise;
```

IMPLEMENTATION

uses crt;

```

procedure
divide_tela_crtx(posx, posy1, posy2: word; figura: byte);
var i: byte;
begin
  gotoxy(posx, posy1); write(chr(194));
  for i:=posy1+1 to posy2 do begin
    gotoxy(posx, i); write(chr(figura)); {179}
  end;
  gotoxy(posx, posy2); write(chr(193));
end;

```

```

procedure
divide_tela_crtx(posx1, posx2, posy: word; figura: byte);
var i: byte;
begin
  gotoxy(posx1, posy); write(chr(199));
  for i:=posx1+1 to posx2 do begin
    gotoxy(i, posy); write(chr(figura)); {196}
  end;
  gotoxy(posx2, posy); write(chr(182));
end;

```

```

procedure moldura;
var i : integer;
    ls, ld : string[80];
    ch1, ch2, ch3, ch4, ch5, ch6, ch7, ch8, ch9, ch0 : char;
begin
  textbackground(1);
  textcolor(7);
  ld:= ''; ls:= '';
  ch1:=#201; { É }
  ch2:=#187; { » }
  ch3:=#200; { È }
  ch4:=#188; { ¼ }
  ch5:=#199; { Ç }
  ch6:=#182; { ¶ }
  ch7:=#186; { ° }
  ch8:=#194; { Â }
  ch9:=#179; { º }
  ch0:=#207; { ¡ }
  fillchar(ls, 79, #196); { Ä }
  ls[0]:=#78;
  fillchar(ld, 79, #205); { ¡ }
  ld[0]:=#78;
  clrscr;
  gotoxy(1, 1); write(ch1+ld+ch2);
  for i:=2 to 24 do begin
    gotoxy(1, i); write(ch7);
    gotoxy(80, i); write(ch7);
  end;
  gotoxy(1, 3); write(ch5+ls+ch6);
  gotoxy(1, 5); write(ch5+ls+ch6);
  gotoxy(1, 23); write(ch5+ls+ch6);
  gotoxy(1, 25); write(ch3+ld);
  mem[$b800:3998] := 188;
  gotoxy(3, 24); write('MSG:');
  gotoxy(8, 23); write(ch8);
  gotoxy(8, 24); write(ch9);
  gotoxy(8, 25); write(ch0);
end;

```

```

procedure Monta_tela(titulo, frase1, frase2, msg: string);
begin
  moldura;
  gotoxy(41-round(length(titulo)/2), 2);
  write(titulo);
  gotoxy(79-length(frase2), 24); write(frase2);
  gotoxy(41-round(length(frase1)/2), 4); write(frase1);
  gotoxy(10, 24); write(msg);
end;

```

```

procedure
prepara_tela(ntit, nfr1, nfr2, nmsg: byte; strmsg: string);
var titulo, frase1, frase2, mensagem: string;

```

```

begin
  case ntit of
    0 : titulo:=strmsg;
    1 : titulo:=TENSIOMETRIA;
    2 : titulo:=DETERMINAÇÃO DE CIANE
    TO;
    3 : titulo:=ELETRODISSOLUCAO;
    4 : titulo:=LEITURA DE BALANCA;
    else titulo:= '';
  end;
  case nfr1 of
    0 : frase1:=strmsg;
    1 : frase1:=MENU PRINCIPAL;
    2 : frase1:=ENSAIO VARIAVEL;
    3 : frase1:=CADASTRO DE SERINGA;
    4 : frase1:=RAIO EFETIVO;
    5 : frase1:=ANALISE DADO VARIAVEL;
    6 : frase1:=RETORNO DAS BOMBAS;
    7 : frase1:=PASSO DA BOMBA;
    8 : frase1:=ENSAIO SIMPLES;
    9 : frase1:=ALTERACAO DE PARAMETROS;
    10 : frase1:=ANALISE DADO SIMPLES;
    11 : frase1:=CALIBRACAO;
    12 : frase1:=ANALISE;
    13 : frase1:=REGRESSAO DE DADOS;
    14 : frase1:=SENHA DE ACESSO;
    15 : frase1:=ENSAIO PROGRAMADO;
    16 : frase1:=ANALISE DE AMOSTRA;
    17 : frase1:=LIMPEZA DAS VIAS;
    18 : frase1:=REGRESSAO DENS. x CONC.;
    19 : frase1:=MENU ENSAIO;
    20 : frase1:=MEDIDA;
    21 : frase1:=PARAMETROS DE VALVULAS;
    22 : frase1:=INJECAO DE VALVULAS;
    23 : frase1:=VERIFICACAO DO DETECTOR;
    24 : frase1:=L E N D O  D A D O S;
    else frase1:= '';
  end;
  case nfr2 of
    0 : frase2:=strmsg;
    1 : frase2:=LABORATORIO 305/303/205;
    2 : frase2:=LABORATORIO 209;
    3 : frase2:=UFV;
    4 : frase2:=LABORATORIO 209/211;
    5 : frase2:=LEHMKUHL, A.;
    else frase2:= '';
  end;
  case nmsg of
    0 : mensagem:=strmsg;
    1 : mensagem:=[ESC] EXIT;
    2 : mensagem:=[ESC] MENU PRINCIPAL;
    3 : mensagem:=[ESC] ABORTA;
    4 : mensagem:=[ESC] RETORNA;
    else mensagem:= '';
  end;
  if (ntit<>0) and (nfr1<>0) and (nfr2<>0) and (nmsg<>0)
  then
    mensagem:=mensagem+strmsg;
    monta_tela(titulo, frase1, frase2, mensagem);
  end;

```

```

Procedure tela1;
begin
  prepara_tela(1, 1, 1, 1, '');
  gotoxy(22, 06); write(['F1] ENSAIOS');
  gotoxy(22, 08); write(['F2] CADASTRO DE SERINGAS');
  gotoxy(22, 10); write(['F3] DETERMINAR RAIO
EFETIVO');
  gotoxy(22, 12); write(['F4] ANALISE DE DADOS');
  gotoxy(22, 14); write(['F5] RETORNO DAS BOMBAS');
  gotoxy(22, 16); write(['F6] DETERMINAR PASSO DA
BOMBA');
  gotoxy(22, 18); write(['F7] ALTERACAO DOS
PARAMETROS');

```

```

gotoxy(22,20);write('[F8] CALCULO DA TENSÃO
(MANUAL)');
gotoxy(22,22);write('[F9] ENSAIO DISCRETO');
end;

procedure tela2;
begin
  prepara_tela(1,1,1,1,');
  gotoxy(22,06);write('[F1] ENSAIOS');
  gotoxy(22,08);write('[F2] CADASTRO DE SERINGAS');
  gotoxy(22,10);write('[F3] DETERMINAR RAI0
EFETIVO');
  gotoxy(22,12);write('[F4] ANALISES DE DADOS');
  gotoxy(22,14);write('[F5] RETORNO DAS BOMBAS');
  gotoxy(22,16);write('[F6] DETERMINAR PASSO DA
BOMBA');
  gotoxy(22,18);write('[F7] CONFERE DETECTOR');
  gotoxy(22,20);write('[F8] ALTERAÇÃO DE
PARAMETROS');
end;

procedure tela3;
begin
  prepara_tela(1,3,1,2,');
  gotoxy(10,10);write('[F1] INCLUE SERINGA');
  gotoxy(10,12);write('[F2] EXCLUE SERINGA');
  gotoxy(10,14);write('[F3] VER CADASTRO');
end;

procedure tela4;
begin
  prepara_tela(1,9,1,4,' [F3] GRAVA [F10] REGR.
DENS. ');
  gotoxy(10,07);write('CONC. DA SERINGA.....[molar]
: ');
  gotoxy(10,08);write('CONC. DO
MISTURADOR.....[molar] : ');
  gotoxy(10,09);write('VOLUME DO
MISTURADOR.....[ml] : ');
  gotoxy(10,10);write('DENSIDADE DA
SERINGA.....[g/ml] : ');
  gotoxy(10,11);write('DENSIDADE DO
MISTURADOR.....[g/ml] : ');
  gotoxy(10,12);write('PASSO DA BOMBA.....
[passo/cm] : ');
  gotoxy(10,13);write('RAIO EFETIVO
CAPILAR.....[cm] : ');
  gotoxy(10,14);write('VELOCIDADE DA
BOMBA.....[passo/s] : ');
  gotoxy(10,15);write('QTDADE GOTAS PARA
CALIBRAR..... : ');
  gotoxy(10,16);write('TEMPERATURA
EXPERIMENTAL.....[+chr(248)+K] : ');
  gotoxy(10,17);write('N MOLES total / N MOLES surf.....
: ');
  gotoxy(10,18);write('ACELERAÇÃO
GRAVIDADE.....[cm/s*s] : ');
  gotoxy(10,19);write('COEF. GRAU 0 (DENS. = f
(CONC.)) : ');
  gotoxy(10,20);write('COEF. GRAU 1 ([g/ml] = [MOLAR]
) : ');
  gotoxy(10,21);write('COEF. GRAU 2 ( " " " ) : ');
  gotoxy(10,22);write('VELOC. BOMBA MODO RAPIDO
[passo/s] : ');
end;

procedure tela6;
var j:word;
begin
  prepara_tela(1,18,1,4,' [F3] GRAVA [F10] COLUNA');
  divide_tela_crbx(1,80,7,196);
  divide_tela_crbx(1,80,21,196);
  for j:=1 to 5 do begin
    gotoxy(2+(j-1)*16,6);

```

```

    write(' DENS. CONC. ');
    divide_tela_crtx(9+(j-1)*16,5,21,179);
    if (j<5) then divide_tela_crtx(17+(j-1)*16,5,21,186);
  end;
end;

procedure tela_ensaio;
begin
  prepara_tela(1,19,1,4,');
  gotoxy(10,10);write('[F1] CONCENTRAÇÃO VARIADA
EXPONENCIAL');
  gotoxy(10,13);write('[F2] CONCENTRAÇÃO VARIADA
LINEAR');
  gotoxy(10,16);write('[F3] FLUXO VARIADO');
  gotoxy(10,19);write('[F4] SEM VARIACAO');
  gotoxy(10,22);write('[F5] CONCENTRAÇÃO VARIADA
DUAS BOMBAS');
end;

procedure tela_analise;
begin
  prepara_tela(1,19,1,4,');
  gotoxy(10,10);write('[F1] CONCENTRAÇÃO
VARIADA');
  gotoxy(10,13);write('[F2] FLUXO VARIADO');
  gotoxy(10,16);write('[F3] SEM VARIACAO');
end;
end;

UNIT UTITEXTO;

INTERFACE
procedure texto_crt(col,lin,ext:byte;msg:string;var
nome:string;var ch:char;car,fn:byte);

IMPLEMENTATION
USES crt,uncrt;

procedure texto_crt;
var prima,len:byte;
    flag:boolean;

procedure escreve_nome;
begin
  gotoxy(col,lin);
  write(nome);
  gotoxy(col+prima,lin);write('');
end;

procedure trata_Home;
begin
  prima:=0;
  gotoxy(col+prima,lin);
end;

procedure trata_Up;
begin
end;

procedure trata_PgUp;
begin
end;

procedure trata_Lf;
begin
  if (prima>0) then begin
    dec(prima);
    gotoxy(col+prima,lin);
  end;
end;

procedure trata_Rg;

```

```

begin
  if (prima<len) then begin
    inc(prima);
    gotoxy(col+prima,lin);
  end;
end;

procedure trata_End;
begin
  prima:=len;
  gotoxy(col+prima,lin);
end;

procedure trata_Dn;
begin
end;

procedure trata_PgDn;
begin
end;

procedure trata_Ins;
begin
  if (len<ext) then begin
    insert(' ',nome,prima+1);
    inc(len);
    escreve_nome;
    gotoxy(col+prima,lin);
  end;
end;

procedure trata_Del;
begin
  if (prima<len) then begin
    delete(nome,prima+1,1);
    gotoxy(col+len-1,lin);write(' ');
    dec(len);
    escreve_nome;
    gotoxy(col+prima,lin);
  end;
end;

procedure trata_BS;
begin
  if (prima>0) then begin
    delete(nome,prima,1);
    gotoxy(col+len-1,lin);write(' ');
    dec(prima);
    dec(len);
    escreve_nome;
    gotoxy(col+prima,lin);
  end;
end;

procedure trata_Ch;
begin
  if (prima<ext) then begin
    if (prima=len) then inc(len);
    inc(prima);
    nome[0]:=chr(len);
    nome[prima]:=ch;
  end;
end;

begin
  gotoxy(col,lin);write(msg);
  col:=col+length(msg);
  cor(car,fn);
  gotoxy(col,lin);write(branco(ext));
  len := length(nome);
  prima:=0;
  flag:=true;
  escreve_nome;
  repeat

```

```

  ch:=upcase(Readkey);
  if (ch=#0) then begin
    ch:=ReadKey;
    if ch in[#71,#75,#77,#79,#82,#83] then flag:=false;
    if ch in[#72,#73,#80,#81] then flag:=true;
    ch:=chr(128+ord(ch));
  end;
  if ((ch>=#128) and flag) or (ch in [#13,#27,#09]) then
  begin
    escreve_nome;
    if (ch>=#128) then ch:=chr(ord(ch)-128);
    cor(fn,car);
    gotoxy(col,lin);write(branco(ext));
    escreve_nome;
    exit;
  end;
  if flag then begin
    gotoxy(col,lin);write(branco(ext));
    nome:="";
    prima:=0;
    len:=0;
  end;
  flag:=false;
  case ch of
    chr(ord('G')+128) : trata_Home;
    chr(ord('H')+128) : trata_Up;
    chr(ord('I')+128) : trata_PgUp;
    chr(ord('K')+128) : trata_Lf;
    chr(ord('M')+128) : trata_Rg;
    chr(ord('O')+128) : trata_End;
    chr(ord('P')+128) : trata_Dn;
    chr(ord('Q')+128) : trata_PgDn;
    chr(ord('R')+128) : trata_Ins;
    chr(ord('S')+128) : trata_Del;
    #8 : trata_BS;
    #32 .. #122 : trata_Ch;
  end;
  if (ch<#128) and (ch<>#8) then begin
    escreve_nome;
    gotoxy(col+prima,lin);write("");
  end;
  if ch=#0 then ch:=ReadKey;
  until false;
end;
end.

```

#### UNIT UNMTM;

#### INTERFACE

```

function log(arg,base:real):real;
function expbase(arg,base:real):real;
function uptrunc(arg:real):longint;
function pot(arg,base:real):real;
function potencia(arg:real;base:integer):real;
function raizN(arg,base:real):real;
function bascara(ca,cb,cc:real;var r1,r2:real):boolean;
function polinomio(ptox:real;ordem:word;coef:array of real):real;
var calculomtmok:boolean;

```

#### IMPLEMENTATION

```

function log(arg,base:real):real;
begin
  if (arg>0) and (base>0) then log:=ln(arg)/ln(base)
  else log:=0;
end;

function expbase(arg,base:real):real;
begin
  if (base>0) then expbase:=exp(arg*ln(base))
  else expbase:=0;
end;

```

```

end;

function uptrunc(arg:real):longint;
var sinal,code:integer;
    result:longint;
    aux:string;
begin
    if (arg<0) then sinal:=-1 else sinal:=1;
    arg:=arg*sinal;
    str(arg:15:0,aux);
    val(aux,result,code);
    inc(result);
    uptrunc:=result*sinal;
end;

function pot(arg,base:real):real;
begin
    if (arg>0) then pot:=exp(ln(arg)*base)
    else if (arg<0) then pot:=-exp(ln(-arg)*base)
    else if (arg=0) then pot:=0;
end;

function potencia(arg:real;base:integer):real;
var aux:real;
    i:word;
begin
    aux:=1;
    if (base>0) then for i:=1 to base do aux:=aux*arg;
    if (base<0) then begin
        for i:=1 to -base do aux:=aux*arg;
        aux:=1/aux;
    end;
    potencia:=aux;
end;

function raizN(arg,base:real):real;
var aux:real;
    negarg:boolean;
begin
    raizN:=0;
    calculomtmok:=true;
    if (base=0) then calculomtmok:=false;
    if ((arg<0) and (base=int(base)) and (not
odd(trunc(base)))) then calculomtmok:=false;
    if ((base<0) and (arg=0)) then calculomtmok:=false;
    if (not calculomtmok) then exit;
    if (arg<0) then begin
        negarg:=true;
        arg:=-arg;
    end
    else negarg:=false;
    if (base<0) then begin
        arg:=1/arg;
        base:=-base;
    end;
    if (arg=0) then aux:=0
    else begin
        aux:=(ln(arg))/base;
        aux:=exp(aux);
    end;
    if (negarg) then raizn:=-aux else raizn:=aux;
end;

function bascara(ca,cb,cc:real;var r1,r2:real):boolean;
var delta:real;
    raizreal:boolean;
begin
    delta:=cb*cb;
    delta:=delta - 4*ca*cc;
    if (delta>=0) then raizreal:=true
    else begin
        raizreal:=false;
        delta:=-delta;
    end;
end;

```

```

delta:=sqrt(delta);
r1:=(-cb + delta) / (2*ca);
r2:=(-cb - delta) / (2*ca);
bascara:=raizreal;
end;

function polinomio(ptox:real;ordem:word;coef:array of
real):real;
var i:word;
    aux:real;
begin
    aux:=0;
    for i:=0 to ordem do begin
        aux:=aux+potencia(ptox,i)*coef[i];
    end;
    polinomio:=aux;
end;

UNIT UNTECL;
INTERFACE
function leteclado(back:boolean):char;
IMPLEMENTATION
USES CRT;
function leteclado(back:boolean):char;
var charac:char;
begin
    charac:=#0;
    if (not back) then begin
        if keypressed then charac:=readkey;
    end
    else
        repeat
            if keypressed then charac:=readkey;
        until (charac<>#0);
    leteclado:=charac;
end;
END.

UNIT UNSTRING;
INTERFACE
function strings(ordin:real;tam,dec:byte):string;
function escreve_bit(palavra:longint):string;
IMPLEMENTATION

function strings(ordin:real;tam,dec:byte):string;
var aux : string;
begin
    str(ordin:tam:dec,aux);strings:=aux;
end;

function escreve_bit(palavra:longint):string;
var bitstring:array [1..32] of char;
    len,i:byte;
begin
    len:=0;
    repeat
        inc(len);
        if (odd(palavra)) then bitstring[len]:='1' else
bitstring[len]:='0';
        palavra:=palavra div 2;
    until (palavra=0);
    for i:=1 to len do escreve_bit[i]:=bitstring[len+1-i];
    escreve_bit[0]:=chr(len);
end;
end.

UNIT UTIPARAM;
INTERFACE

```

```

function
parametros(xx,yy:word:pointerdado:pointer,tam,qtdd:word;
var param,condmax,condmin:array of
real;comp:byte;decim:array of byte):char;
IMPLEMENTATION
USES crt,utitexto;

function parametros;
var code:word;
    fora:boolean;
    aux1:string;
    i,j:integer;
    partmp:array [0..500] of real;
    parametro:real;
    ch:char;
    stringpointer:^string;

procedure fora_faixa;
var st:string;
    ext:byte;
begin
    gotoxy(xx,yy+i);
    write('FAIXA = ',condmin[i]:comp:decim[i],' ate
',condmax[i]:comp:decim[i]);
    ext:=13+comp*2;
    delay(1000);
    fillchar(st,ext+1,#32);
    st[0] := chr(ext);
    gotoxy(xx,yy+i);
    write(st);
    ch:=#0;
end;

begin
parametros:=#27;
stringpointer:=pointerdado;
tam:=tam div qtdd;
dec(qtdd);
for i:=0 to qtdd do begin
    gotoxy(xx,yy+i);write(stringpointer^);

stringpointer:=ptr(seg(stringpointer^),ofs(stringpointer^)+
tam);
end;
dec(tam);
for i:=0 to qtdd do begin
    gotoxy(xx+tam,yy+i);
    write(param[i]:comp:decim[i]);
    partmp[i]:=param[i];
end;
xx:=xx+tam;
i:=0;
ch:=#0;
repeat
    if (not fora) then begin
        case ch of
            #72 : dec(i);
            #80,#13 : inc(i);
        end;
        if (i<0) then i:=qtdd;
        if (i>qtdd) then i:=0;
        end;
        fora:=false;
        str(partmp[i]:comp:decim[i],aux1);
        ch:=#0;
        repeat
            texto_crt(xx,yy+i,comp,",aux1,ch,1,7);
            if (ch=#27) then exit;
            until (ch in [#13,#72,#80,#59..#68]);
            if (ch=#13) then val(aux1,parametro,code) else
parametro:=partmp[i];
            until ((ch=#13) and (code=0)) or (ch in
[#72,#80,#59..#68]);

```

```

        if (parametro > condmax[i]) or (parametro < condmin[i])
then fora_faixa
        else partmp[i]:=parametro;
        gotoxy(xx,yy+i);write(partmp[i]:comp:decim[i]);
        if (ch=#61) then begin
            fora:=true;
            for i:=0 to qtdd do begin
                if (partmp[i]>condmax[i])or(partmp[i]<condmin[i])
then begin
                    if (fora) then j:=i;
                    fora:=false;
                    fora_faixa;
                    gotoxy(xx,yy+i);write(partmp[i]:comp:decim[i]);
                end;
            end;
            if (not fora) then begin
                i:=j;
                ch:=#0;
            end;
        end;
        until fora or (ch in [#59..#68]);
        for i:=0 to qtdd do param[i]:=partmp[i];
        parametros:=ch;
    end;
END.

```

UNIT UTISENHA;

INTERFACE

procedure teste\_senha(software:string);

IMPLEMENTATION

uses unarquiv,untela,unsenha,uncrt;

procedure teste\_senha(software:string);

var senha:string[6];

begin

if (not existe\_arquivo(software+'.snh')) then halt;

if (paramcount>0) then senha:=paramstr(1)

else begin

prepara\_tela(2,14,2,3,' DIGITE SENHA (6 DIGITOS)
= \_\_\_\_\_');

senha:=type\_senha\_crt(52,24);

end;

if (not senha\_ok(software+'.snh',senha)) then begin

erro('SENHA INCORRETA OU ARQ.

'+software+'.SNH NAO ACHADO',ch,false);

halt;

end;

end;

end.

{\$R-}

UNIT UNSENHA;

INTERFACE

function senha\_ok(arq,senha:String):boolean;

function type\_senha\_crt(XX,YY:word):string;

procedure new\_senha\_crt(XX,YY:word;arq:string);

IMPLEMENTATION

uses crt;

const maxbuffer=1024;

var seed1,seed2:byte;

f:file;

buffer:array [1..maxbuffer] of byte;

procedure GETSEED(senha:string);

var i,j:integer;

begin

seed1:=0;

```

seed2:=0;
j:=length(senha);
for i:=1 to length(senha) do begin
  seed1:=seed1+ (ord(senha[i]) *i);
  seed2:=seed2+ (ord(senha[i]) *j);
  j:=j-1;
end;
end;

function get_senha_file(arq:string):boolean;
const s : array [1..6] of char = ('L','O','C','K','E','D');
var seed1x,seed2x:byte;
    cript:boolean;
begin
  assign(f,arq);
  {$I-}
  reset(f,1);
  blockread(f,buffer,6);
  if ((buffer[1]=ord(s[1])) and (buffer[2]=ord(s[2])) and
    (buffer[3]=ord(s[3])) and (buffer[4]=ord(s[4])) and
    (buffer[5]=ord(s[5])) and (buffer[6]=ord(s[6]))) then
    cript:=true
  else cript:=false;
  blockread(f,seed1x,1);
  blockread(f,seed2x,1);
  if (seed1<>seed1x) or (seed2<>seed2x) then
    cript:=false;
  get_senha_file:=cript;
end;

function DECODEFILES(arq:string):boolean;
var i1,i2 : byte;
    rr,i : integer;
begin
  i1:=seed1;
  i2:=seed2;
  decodefiles:=true;
  blockread(f,buffer,maxbuffer,rr);
  if (rr<>length(arq)) then decodefiles:=false;
  for i:=1 to rr do begin
    i1:=i1 -i;
    i2:=i2 +i;
    if (odd(i)) then buffer[i]:=buffer[i] + i1
    else buffer[i]:=buffer[i] - i2;
    if (buffer[i]<>ord(arq[i])) then decodefiles:=false;
  end;
end;

function senha_ok(arq,senha:string):boolean;
begin
  getseed(senha);
  if (get_senha_file(arq)) then senha_ok:=decodefiles(arq)
  else senha_ok:=false;
  close(f);
  {$I+}
end;

procedure encodefile(arq:string);
var i1,i2 : byte;
    i :integer;
begin
  i1:=seed1;
  i2:=seed2;
  for i:=1 to length(arq) do begin
    i1:=i1 -i;
    i2:=i2 +i;
    if (odd(i)) then buffer[i]:=ord(arq[i]) - i1
    else buffer[i]:=ord(arq[i]) + i2;
  end;
  blockwrite(f,buffer,length(arq));
end;

procedure make_senha(arq,senha:string);
const s : array [1..6] of char = ('L','O','C','K','E','D');

```

```

begin
  getseed(senha);
  assign(f,arq);
  {$I-}
  rewrite(f,1);
  blockwrite(f,s,6);
  blockwrite(f,seed1,1);
  blockwrite(f,seed2,1);
  encodefile(arq);
  close(f);
  {$I+};
end;

function type_senha_crt(XX,YY:word):string;
var i :byte;
    ch :char;
    aux:string;
begin
  i:=1;
  dec(XX);
  aux:="";
  repeat
    gotoxy(XX+i,YY);
    ch:=readkey;
    if not (ch in [#27,#08]) then begin
      write("");
      aux:=aux+ch;
      inc(i);
    end;
    if ((ch=#08) and (aux[0] <> #0)) then begin
      dec(i);
      aux[0]:=pred(aux[0]);
      gotoxy(XX+i,yy);write('_');
    end;
  until (ch in [#27,#13]) or (i=7);
  if (ch=#27) then halt;
  type_senha_crt:=aux;
end;

procedure new_senha_crt(XX,YY:word;arq:string);
var senha:string;
begin
  gotoxy(xx,yy);write('DIGITE NOVA SENHA _____');
  senha:=type_senha_crt(XX+18,YY);
  gotoxy(XX+18,YY);write('_____');
  make_senha(arq,senha);
end;
end. {$R+}

UNIT UNGRAFIC;

INTERFACE
var x1,y1,x2,y2:word;
Procedure inicializacao;
function get_dec(v1,v2:real):integer;
procedure msggrf(posx,posy,back:integer;msg:string);
procedure msggrfint(posx,posy,back:integer;valor:longint);
procedure
msggrfreal(posx,posy,back:integer;valor:real;tam,dec:byte);
procedure getcoordtela;
procedure msg_tela(X1,Y1,cor:word;separ:char;msg:string);
procedure monta_tela_grf(titulo,frase1,msg:string);
procedure
monta_abc_nrm(XX1,XX2:word;vx1,vx2:real;divx,divy:byte;
abc:string);
procedure
monta_ord_nrm(YY1,YY2:word;vy1,vy2:real;divy,divix:byte;
ord:string);
procedure
telagrfgahi(xini,yini,xfin,yfin:real;divx,divy,divix,diviy:byte;
titulo,frase1,tibx,tity,msg:string);

```

IMPLEMENTATION

uses graph;

Procedure inicializacao;

```
var graphdriver,graphmode,errorcode : integer;
begin
  detectgraph(graphdriver,graphmode);
  initgraph(graphdriver,graphmode,"");
  Errorcode :=graphresult;
  if (errorcode = grOk) then getcoordtela
  else begin
    WriteLn('Graphics error:
    ',GraphErrorMsg(ErrorCode));
    halt;
  end;
end;
```

function get\_dec(v1,v2:real):integer;

```
var vmaior,vmenor:real;
casas:byte;
begin
  if (v1>v2) then begin
    vmaior:=v1;
    vmenor:=v2;
  end
  else begin
    vmenor:=v1;
    vmaior:=v2;
  end;
  if ((vmaior-vmenor) >=100) then casas:=0
  else if ((vmaior-vmenor) >=10 ) then casas:=1
  else if ((vmaior-vmenor) >=1 ) then casas:=2
  else if ((vmaior-vmenor) >=0.1 ) then casas:=3
  else if ((vmaior-vmenor) >=1E-2) then casas:=4
  else if ((vmaior-vmenor) >=1E-3) then casas:=5
  else if ((vmaior-vmenor) >=1E-4) then casas:=6
  else casas:=7;
  get_dec:=casas;
end;
```

procedure msggrf(posx,posy,back:integer;msg:string);

```
var old:fillsettingstype;
begin
  getfillsettings(old);
  setfillstyle(old.pattern,back);
  bar(posx-1,posy,posx+1+length(msg)*8,posy+8);
  setfillstyle(old.pattern,old.color);
  outtextxy(posx,posy,msg);
end;
```

procedure msggrfint;

```
var aux:string;
begin
  str(valor,aux);
  msggrf(posx,posy,back,aux);
end;
```

procedure msggrfreal;

```
var aux:string;
begin
  str(valor:tam:dec,aux);
  msggrf(posx,posy,back,aux);
end;
```

```
{
  ATT400Hi ³ 5 ³ 640 x
400
HercMonoHi ³ 0 ³ 720 x 348 IBM8514Hi ³ 1 ³ 1024
x 768
350
PC3270Hi ³ 0 ³ 720 x
}
```

procedure getcoordtela;

```
var graphdriver,graphmode:integer;
begin
  detectgraph(graphdriver,graphmode);
  case graphmode of
    vgahi,
    mcgahi,
    ibm8514lo : begin
      x1:=64;y1:=38;x2:=564;y2:=438;
    end;
    cgac0,cgac1,cgac2,cgac3,
    mcgac0,mcgac1,mcgac2,
    mcgac3,att400c0,att400c1,
    att400c2,att400c3 : {320 x 200} begin end;
    cgahi,mcgamed,vgalo,egal0,
    ega64lo,att400med : {640 x 200} begin end;
    egahi,ega64hi,egamonohi,
    vgamed : {640 x 350} begin end;
  end;
end;
```

procedure msg\_tela(X1,Y1,cor:word;separ:char;msg:string);

```
var i,posic:byte;
aux:string;
begin
  settxtstyle(0,0,0);
  i:=0;
  repeat
    inc(i);
    posic:=pos(separ,msg);
    if (posic<>0) then aux:=copy(msg,1,posic-1)
    else aux:=msg;
    delete(msg,1,posic);
    msggrf(X1,Y1+i*8,cor,aux);
  until (posic=0);
end;
```

procedure monta\_tela\_grf(titulo,frase1,msg:string);

```
begin
  rectangle(0,0,getmaxx,getmaxy);
  line(0,19,getmaxx,19);
  line(0,getmaxy-14,getmaxx,getmaxy-14);
  line(48,getmaxy,48,getmaxy-14);
  rectangle(x1,y1,x2,y2);
  settxtjustify(1,2);
  settxtstyle(0,0,2);
  outtextxy((x1+x2) div 2,3,titulo);
  outtextxy((x1+x2) div 2,22,frase1);
  settxtstyle(0,0,0);
  settxtjustify(0,1);
  outtextxy(12,getmaxy-6,'MSG: '+msg);
end;
```

procedure

```
monta_abc_nrm(XX1,XX2:word;vx1,vx2:real;divx,divix:byte;
abc:string);
var a,ic,i:integer;
ee,ex,incre:real;
st:string[10];
begin
  settxtjustify(0,2);
  settxtstyle(0,0,0);
  ic:=get_dec(vx1,vx2);
  ee:=vx1;
  a:=XX1;
  ex:=(vx2-vx1)/divx;
  incre:=(xx2-xx1)/divix;
  for i:=0 to divx do begin
    a:=round((!*incre)+xx1);
    line(a,y2,a,y2+4);
    str(ee:ic+1:ic,st);
    outtextxy(a-textwidth(st) div 2,y2+textheight(st),st);
    ee:=ee+ex;
  end;
```

```

incre:=(xx2-xx1)/(divx*divy);
a:=xx1;
for i:=1 to divx*divy do begin
  a:=round((i*incre)+xx1);
  line(a,y2,a,y2+2);
end;
settextstyle(0,0,0);
outtextxy(x2-textwidth(abc),y2+18,abc);
end;

```

```

procedure
monta_ord_nrm(YY1,YY2:word;vy1,vy2:real;divy,diviy:byte;
ord:string);
var a,i,ic:integer;
    ee,ex,incre:real;
    st:string;
begin
  a:=yy2;
  ee:=vy1;
  ex:=(vy2-vy1)/divy;
  ic:=get_dec(vy1,vy2);
  incre:=(yy2-yy1)/divy;
  settextjustify(2,2);
  settextstyle(0,0,0);
  for i:=divy downto 0 do begin
    a:=round((i*incre)+yy1);
    line(x1,a,x1-4,a);
    str(ee:ic+1:ic,st);
    if (length(st)>=(x1 div 8)) then str(ee:(x1 div 8)-1:(x1
div 8)-1-pos('.',st),st);
    outtextxy(x1-5,a+5-textheight(st),st);
    ee:=ee+ex;
  end;
  incre:=(yy2-yy1)/(divy*diviy);
  a:=yy2;
  for i:=divy*diviy downto 0 do begin
    a:=round((i*incre)+yy1);
    line(x1,a,x1-2,a);
  end;
  settextstyle(0,1,0);
  settextjustify(0,2);
  outtextxy(x1-(ic+4)*8,yy1+textheight(ord),ord);
end;

```

```

procedure telagrfgahi;
begin
  inicializacao;
  monta_tela_grf(titulo,frase1,msg);
  monta_ord_nrm(y1,y2,yini,yfin,divy,diviy,tity);
  monta_abc_nrm(x1,x2,xini,xfin,divx,divix,tibx);
end;
end.

```

UNIT UNIRQMCI;

INTERFACE

```

var irq,savemsk : byte;
    SaveVec : pointer;
    clock : real;
    taxa : word;
procedure Inicia_Aquisicao (ponteiro : pointer);
procedure Termina_Aquisicao;
procedure termina_aquisicao_bombas;
procedure ChkClk(intirq:byte);
procedure end_of_interrupt;

```

IMPLEMENTATION

```

Uses Dos;
var cont,flag : integer;

```

Const

```

MskInt : array [2..9] of byte =
($Fb,$F7,$EF,$DF,$BF,$7F,$FF,$FD);
MskAdr : array [2..9] of byte =
($21,$21,$21,$21,$21,$21,$A1,$A1);
VecInt : array [2..9] of byte =
($0A,$0B,$0C,$0D,$0E,$0F,$1C,$71);
EolAdr : array [2..9] of byte =
($20,$20,$20,$20,$20,$20,$A0,$A0);
Eol : byte = $20; { End of Interrupt }

```

```

procedure programa_timer(clock:real; taxa_timer:word);
var
  modo,tm1a,tm1b,tm2a,tm2b:byte;
  tm1,tm2:word;
  nx:real;
begin
  NX:=clock/taxa_timer;
  tm1:=(round(NX / 65536))+2;
  tm2:=round(NX/tm1);
  if tm2 < 2 then tm2:=2;
  tm1a:=lo(tm1);
  tm1b:=hi(tm1);
  tm2a:=lo(tm2);
  tm2b:=hi(tm2);
  modo := $34;
  port[$307] := modo;
  port[$304] := tm1a;
  port[$304] := tm1b;
  modo := $74;
  port[$307] := modo;
  port[$305] := tm2a;
  port[$305] := tm2b;
end;

```

```

procedure Inicia_Aquisicao;
begin
  getintvec(vecint[irq],SaveVec); {salva vetor de
interrupcao}
  SaveMsk := Port[MskAdr[IRQ]]; {salva
mascara}
  setintvec(vecint[irq],Ponteiro); {seta vetor de
interrupcao}
  programa_timer(clock,taxa); {programa timer
}
  port[MskAdr[IRQ]] := savemsk and MskInt[IRQ];
{programa mascara}
  port[$310]:=c8; {habilita timer}
end;

```

```

Procedure Termina_Aquisicao;
begin
  port[$310]:=$08; {desabilita timer}
  port[MskAdr[IRQ]] := SaveMsk; {desprograma
mascara}
  setintvec(vecint[irq],SaveVec); {restaura vetor de
interrupcao}
end;

```

```

procedure termina_aquisicao_bombas;
begin
  termina_aquisicao;
  port[$303]:=$89;
  port[$300]:=$10; {retira energia das
bobinas}
  port[$301]:=$10;
End;

```

```

procedure contador;
interrupt;
begin
  inc(cont);
  port[$20]:=$20;
end;

```

```

procedure bloqueia;
interrupt;
begin
  if flag=0 then begin
    SaveMsk := Port[MskAdr[IRQ]];      {Salva mascara
de interrupcao;}
    port[MskAdr[IRQ]]:=SaveMsk and MskInt[IRQ];
    { Esta porta corresponde ao endereco da mascara de
interrupcao, onde e
redirecionado o vetor de interrupcao, para outro
ponteiro, definido
por esta interrupcao
}
    port[$310]:=0;                      {habilita timer da placa}
  end;
  inc(flag);
  if flag=11 then begin
    port[MskAdr[IRQ]] := SaveMsk;      {retorna a
antiga mascara }
    port[$310]:=0;                      {desabilita timer da
placa}
  end;
  end_of_interrupt;
end;

procedure chkclk(intirq:byte);
var
  save2:pointer;
  taxa_clk:word;
begin
  taxa_clk:=3000;
  irq:=intirq;
  repeat                                {verifica clock e numero da
interrupcao}
  inc(irq);
  clock := 2.5e6;      {mascaravel disponivel no micro
(IRQ)}
  getintvec(VecInt[IRQ],SaveVec);
  getintvec($1c,save2);
  programa_timer(clock,taxa_clk);
  flag:=0;
  cont:=0;
  setintvec(VecInt[IRQ],@contador); {Acessa as
interrupcoes

mascaraveis de numeros 1 a 9}
  setintvec($1c,@bloqueia);
  { inicia um contador de tempo reduzido que redireciona o
endereco da
interrupcao mascaravel (mascAra a interrupcao)
}
  repeat
  until flag=11;
  setintvec(VecInt[IRQ],SaveVec);
  setintvec($1c,save2);
  clock:=(cont/(0.5486666666))*clock/taxa_clk;
  { Se a interrupcao mascaravel de numero IRQ estiver
disponivel, a
variavel cont sera diferente de zero e terminarah o
'loop'.
}
  until (clock>0) or (irq>=7);
end;

procedure End_of_Interrupt;
begin
  port[EolAdr[IRQ]] := Eol;
end;

begin
  taxa:=5000;
end.

```

UNIT Unregres;

```

INTERFACE
procedure calcula_media(var dado:array of real;
qtdd:word;var media,desvio,soma:real);
procedure regressao_polinomial(var dx,dy,coef:array of
real;ordem,qd:word;var corr,desvio:real);
var calculook:boolean;
implementation

procedure calcula_media;
var somaquad,somaloc:real;
  i:word;
begin
  calculook:=true;
  somaloc:=0;
  somaquad:=0;
  if (qtdd>1) then begin
    for i:=0 to qtdd-1 do begin
      somaloc:=somaloc+dado[i];
      somaquad:=somaquad+sqr(dado[i]);
    end;
    media:=somaloc/qtdd;
    desvio:=somaquad-qtdd*sqr(media);
    desvio:=sqrt(desvio/(qtdd-1));
    soma:=somaloc;
  end
  else if (qtdd=1) then begin
    desvio:=0;
    media:=dado[0];
    soma:=dado[0];
  end
  else calculook:=false;
end;

procedure regressao_polinomial;
var i,j,k:word;
  somax:array [1..20,1..21] of real;
  parcial:array [1..21] of real;
  somay2,aux,ycalc:real;

function potencia(base:word;arg:real):real;
var result:real;
  i:word;
begin
  result:=arg;
  if (base>0) then for i:=1 to base-1 do result:=result*arg
  else result:=1;
  potencia:=result;
end;

begin
  inc(ordem);
  if (ordem<=qd) then calculook:=true
  else begin
    calculook:=false;
    exit;
  end;
  dec(qd);
  for i:=1 to 20 do
    for j:=1 to 21 do somax[i,j]:=0;
  for i:=1 to ordem do
    for k:=0 to qd do
      somax[i,ordem+1]:=somax[i,ordem+1]+dy[k]*potencia(i-
1,dx[k]);
  for i:=1 to ordem do begin
    for j:=i to ordem do begin
      for k:=0 to qd do
        somax[i,j]:=somax[i,j]+potencia(i+j-2,dx[k]);
        if (i<>j) then somax[j,i]:=somax[i,j];
      end;
    end;
  somay2:=0;
  for i:=0 to qd do somay2:=somay2+dy[i]*dy[i];
  somay2:=somay2-(sqr(somax[1,ordem+1])/(qd+1));
  for i:=1 to ordem-1 do

```

```

parcial[i]:=somas[i+1,ordem+1]-
(somas[1,ordem+1]*somas[1,i+1]/(qd+1));
for k:=1 to ordem do begin
  for i:=k to ordem-1 do begin
    if (somas[i+1,k]>somas[k,k]) then begin
      for j:=k to ordem+1 do begin
        aux:=somas[i+1,j];
        somas[i+1,j]:=somas[k,j];
        somas[k,j]:=aux;
      end;
    end;
  end;
  aux:=somas[k,k];
  for j:=k to ordem+1 do somas[k,j]:=somas[k,j] / aux;
  for i:=k+1 to ordem do begin
    aux:=somas[i,k];
    for j:=k to ordem+1 do somas[i,j]:=somas[i,j]-
somas[k,j]*aux;
  end;
end;
for k:=1 to ordem do begin
  for i:=k to ordem-1 do begin
    aux:=somas[k,i+1];
    for j:=k to ordem+1 do somas[k,j]:=somas[k,j]-
somas[i+1,j]*aux;
  end;
end;
for i:=1 to ordem do      coef[i]-
1]:=somas[i,ordem+1];
desvio:=0;
for i:=0 to qd do begin
  ycalc:=0;
  for j:=0 to ordem-1 do
ycalc:=ycalc+coef[j]*potencia(j,dx[i]);
  desvio:=desvio+sqr(dy[i]-ycalc);
end;
if qd>ordem then desvio:=sqr(desvio/(qd-ordem+1))
else desvio:=0;
corr:=0;
for i:=1 to ordem-1 do corr:=corr+coef[i]*parcial[i];
corr:=sqr(corr/somay2);
end;
end;

```