



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento de um de fotômetro de
chama portátil**

Julys Pablo Atayde Fernandes

João Pessoa – PB – Brasil

Março/2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

Desenvolvimento de um protótipo de fotômetro de chama portátil

Julys Pablo Atayde Fernandes*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: **Prof. Dr. Luciano Farias de Almeida**

***Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico**

João Pessoa – PB – Brasil

Março/2014

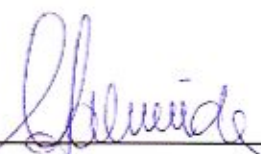
F363d Fernandes, Julys Pablo Atayde.
Desenvolvimento de um protótipo de fotômetro de chama
portátil / Julys Pablo Atayde Fernandes.-- João Pessoa, 2014.
77f. : il.
Orientador: Luciano Farias de Almeida
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Fotômetro de chama - portabilidade.
3.Arduino Uno. 4. Isqueiro maçarico. 5. Bluetooth. 6. Android.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Desenvolvimento de um Fotômetro de Chama Portátil.

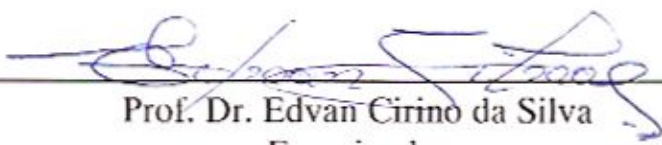
Dissertação de Mestrado de Julys Pablo Atayde Fernandes
aprovada pela banca examinadora em 06 de março de 2014:



Prof. Dr. Luciano Farias de Almeida
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Sérgio Ricardo Bezerra dos Santos
Examinador



Prof. Dr. Edvân Cirino da Silva
Examinador

A minha família.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais Olga Antonia de Atayde Fernandes e Francisco Edinaldo Fernandes pelo amor incondicional.
- Aos demais familiares.
- Ao professor Luciano Farias de Almeida pelo grande incentivo e pela confiança depositada em mim para a execução deste trabalho.
- Ao professor Edvan Cirino da Silva pelo apoio e pelas relevantes contribuições acadêmico-científicas.
- A todos os meus amigos e colegas participantes do Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	
RESUMO	
ABSTRACT	
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 CARACTERIZAÇÃO DA PROBLEMÁTICA	17
1.2 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO EM CHAMA	18
1.3 INSTRUMENTAÇÃO PARA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO EM CHAMA	19
1.3.1 Reguladores de pressão e de fluxo gasosos	20
1.3.2 Dispositivos de introdução de amostra e atomizador	20
1.3.3 Seletor de radiação	23
1.3.4 Fototransdutores	24
1.3.5 Processamento de sinal e dispositivos de saída	28
1.4 INSTRUMENTAÇÃO PORTÁTIL NOS MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS DE EMISSÃO	29
1.4.1 Definições	29
1.4.2 Aplicações em Espectrometria de Emissão Óptica	29
1.4.3 Aplicações em Espectrometria de Fluorescência e de Fosforescência Moleculares	32
1.4.4 Aplicações em Fotometria de Chama	33
2 EXPERIMENTAL	35
2.1 CONSTRUÇÃO DO PROTÓTIPO	35
2.1.1 Transporte de gás	36
2.1.2 Transporte e atomização da amostra	39
2.1.3 Seletor de radiação e fototransdutor	41
2.1.4 Eletrônica	43
2.2 FUNCIONAMENTO DO PROTÓTIPO	50
2.2.1 Conexão entre o dispositivo Android e o módulo <i>bluetooth</i>	50

2.2.2	Acendimento da chama	50
2.2.3	Execução de medidas	51
2.2.4	Exibição de resultados	51
2.3	ANÁLISE DE SOLUÇÕES DE CALIBRAÇÃO	52
2.3.1	Procedimentos para a avaliação do desempenho analítico	52
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
3.1	DESEMPENHO DO PROTÓTIPO.....	58
3.1.1	Fluxo de gás combustível.....	58
3.1.2	Nebulização: eficiência e dificuldades	58
3.1.3	Estabilidade da chama	59
3.1.4	Sinal elétrico.....	59
3.2	ANÁLISE DO MODELO LINEAR.....	60
3.2.1	Validação.....	60
3.2.2	Parâmetros de desempenho	63
4	CONCLUSÕES	65
5	REFERÊNCIAS	67
6	APÊNDICES.....	72
6.1	CÓDIGO FONTE DO PROGRAMA UTILIZADO NO ARDUINO UNO	72
6.2	BLOCOS LÓGICOS DO APLICATIVO FOTÔMETRO APP 0.5.....	76

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Transformações físicas e químicas pelas quais a amostra passa durante a FES. Adaptada da referência [46].	19
Figura 1.2 – Esquema simplificado de um fotômetro de chama comercial adaptado da referência [7].	20
Figura 1.3 – Esquema de um nebulizador concêntrico típico com destaque para a região de constrição. Adaptado da referência [5].	21
Figura 1.4 – Regiões da chama. Ilustração adaptada da referência [3].	22
Figura 1.5 – Esquema de funcionamento de um filtro de interferência. Adaptado da referência [5].	24
Figura 1.6 – Esquema simplificado de um fototubo. Adaptado da referência [5].	25
Figura 1.7 – Esquema simplificado de uma célula fotovoltaica de camada de barreira. Adaptado da referência [9].	25
Figura 1.8 – Esquema simplificado de uma fotomultiplicadora. Adaptado da referência [3].	26
Figura 1.9 Esquema de um fotodiodo PIN. Adaptado da referência [46].	27
Figura 1.10 – Esquema de um pixel de CCD em seção transversal. Adaptado da referência [5].	28
Figura 2.1 – Fotografia da disposição física dos componentes do protótipo. (a) Bateria. (b) Reservatório gás acoplado ao receptáculo. (c) Nebulizador. (d) Válvula solenoide. (e) Circuitos reguladores de voltagem, de acionamento e de amplificação. (f) Arduino (abaixo da placa dos circuitos anteriormente mencionados). (g) Queimador. (h) Motor de passos e disco de suporte para os filtros. (i) Fototransdutor dentro de um invólucro plástico. (j) Circuito substituto da tela de toque capacitivo do nebulizador. (l) Gerador de centelha. (m) Ventoinha. (n) Tubo para amortecimento do fluxo de aerossol.	35
Figura 2.2 – Diagrama esquemático do protótipo. FG: fonte de gás; CM1: primeira câmara de gás; VS: válvula solenoide; CM2: segunda câmara de gás; QM: queimador; GC: gerador de centelha; NB: nebulizador ultrassônico; AM: amostra; AN: amostra nebulizada; REM: radiação eletromagnética; SR: seletor de radiação; FT: fototransdutor; UA: unidade de amplificação; AU: Arduino Uno; DA: dispositivo Android.	36
Figura 2.3 – Fonte de combustível e abertura para sua introdução na caixa.	37

Figura 2.4 – (a) Receptáculo com destaque para o conjunto mola-escalpe. (b) Esquema simplificado em vista lateral do receptáculo na caixa.....	37
Figura 2.5 – (a) Câmara de expansão. (b) Válvula solenoide.....	38
Figura 2.6 – Segunda câmara de gás.	39
Figura 2.7 – (a) Nebulizador, com a (b) superfície metálica e os microporos em destaque.....	39
Figura 2.8 – Esquema simplificado do sistema de amortecimento de aerossol de amostra.	40
Figura 2.9 – (a) Isqueiro maçarico. (b) Vista superior do queimador.....	41
Figura 2.10 – Circuito gerador de centelha	41
Figura 2.11 (a) Motor de passos. (b) Disco seletor de filtros	42
Figura 2.12 – (a) Fotodiodo BPX65 no invólucro e (b) sua resposta espectral aproximada adaptada da referência [41].	42
Figura 2.13 – Esquema simplificado dos principais dispositivos eletrônicos presentes no protótipo.	43
Figura 2.14 – (a) Bateria T-12980.	44
Figura 2.15 – Esquema do circuito de alimentação elétrica.	44
Figura 2.16 – Arduino Uno.....	45
Figura 2.17 – Diagrama esquemático do acionamento de cargas com o ULN2803.	46
Figura 2.18 – Esquema do circuito de interfaceamento entre o Arduino e o nebulizador ultrassônico.	47
Figura 2.19 – Esquema eletrônico da detecção de sinal e do primeiro estágio de amplificação.	47
Figura 2.20 – Esquema do segundo estágio de amplificação.	48
Figura 2.21 – Tela do aplicativo “Fotômetro App 0.5” que gerencia o protótipo obtida do IDE do App Inventor.	49
Figura 2.22 – (a) Módulo bluetooth JY-MCU. (b) Esquema de conexão entre o módulo bluetooth e o Arduino: VCC = 3,3 V; GND = 0 V.	49
Figura 2.23 – Esquema simplificado da sequência de instruções que o Arduino executa para a geração da chama.	51
Figura 2.24 – Esquema simplificado da sequência de instruções que o Arduino executa para a realização de medidas.	51
Figura 2.25 – Esquema simplificado da sequência de instruções que dispositivo Android executa para o recebimento e exibição de sinal.	52

Figura 3.1 – Curva analítica para potássio.	60
Figura 3.2 – Gráfico dos resíduos de calibração para K^+.	62
Figura 6.1 – Blocos lógicos relacionados ao estabelecimento da comunicação bluetooth.	76
Figura 6.2 – Blocos lógicos relacionados ao acendimento da chama.	77
Figura 6.3 – Blocos lógicos relacionados ao processamento de dados.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Temperatura máxima da chama para diferentes misturas. Adaptada da referência [8].	23
Tabela 2.1 – Parâmetros operacionais da bateria T-12980.	43
Tabela 2.2 – Principais parâmetros operacionais do Arduino Uno.	46
Tabela 2.3 – Equações da ANOVA para a avaliação do modelo de calibração obtido pelo método dos mínimos quadrados.	53
Tabela 2.4 – Equações para o cálculo dos parâmetros do modelo linear obtido pelo método dos mínimos quadrados e seus respectivos intervalos a 95% de confiança.	54
Tabela 2.5 – Equações para o cálculo do LOD e do LOQ por meio da análise do branco.	55
Tabela 2.6 – Equações para o cálculo da estatística de t.	55
Tabela 3.1 – Resultados da ANOVA para o ajuste do modelo estimado a um nível de 95% de confiança ($\alpha = 0,05$).	61
Tabela 3.2 – Resultados dos testes de falta de ajuste e significância de regressão para um nível de 95% de confiança ($\alpha = 0,05$).	61
Tabela 3.3 – Resultados dos testes de significância dos coeficientes linear e angular do modelo para um nível de 95% de confiança ($\alpha = 0,05$).	62
Tabela 3.4 – Comparação dos parâmetros de desempenho obtidos para as análises das soluções de calibração de K^+ .	63

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica)
AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica)
AC	<i>Alternate Current</i> (corrente alternada)
ANOVA	<i>Analysis of variance</i> (análise de variância)
BLPC	<i>Barrier layer photovoltaic cell</i> (célula fotovoltaica com camada protetora)
CCD	<i>Charge-coupled device</i> (dispositivo de carga acoplada)
CI	Circuito Integrado
DBD	<i>Dielectric-barrier discharge</i> (descarga por barreira dielétrica)
DBF	<i>Distributed feedback laser</i> (laser com realimentação distribuída)
DC	<i>Direct Current</i> (corrente direta)
EEPROM	<i>Electrically-erasable programmable read-only memory</i> (memória programável somente de leitura eletricamente apagável)
FES	<i>Flame Emission Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Emissão em Chama)
HCCD	Hollow cathode discharge device (dispositivo de descarga catódica oco)
ICP	<i>Inductively coupled plasma</i> (plasma indutivamente acoplado)
IDE	<i>Integrated development environment</i> (ambiente integrado de desenvolvimento)
LED	<i>Light emitting diode</i> (diodo emissor de luz)
LIBS	<i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Decomposição Induzida por Laser)
LIF	<i>Laser-Induced Fluorescence</i> (Fluorescência por Laser Induzido)
LOD	<i>Limit of detection</i> (limite de detecção)
LOQ	<i>Limit of quantification</i> (limite de quantificação)
MCU	<i>Main control unit</i> (unidade de controle central)
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i> (Instituto de Tecnologia de Massachusetts)
MPD	<i>Microplasma device</i> (dispositivo de microplasma)
OES	<i>Optical Emission Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Emissão Óptica)
PC	<i>Portable computer</i> (computador pessoal)
PDA	<i>Personal digital assistant</i> (assistente pessoal digital)
PLSR	<i>Partial least squares regression</i> (Regressão parcial
RC	Resistor e capacitor em série
REM	Radiação eletromagnética
RSD	<i>Relative standard deviation</i> (desvio padrão relativo)
SFS	<i>Spectral Fluorescence Signature</i> (Assinatura Espectral por Fluorescência)
SRAM	<i>Static random access memory</i> (memória estática de acesso aleatório)

RESUMO

Título: Desenvolvimento de um protótipo de fotômetro de chama portátil.

Autor: Julys Pablo Atayde Fernandes

Os fotômetros de chama comerciais necessitam de um sistema de gases dedicado e possuem massa e volume consideráveis, ou seja, não são portáteis. O presente trabalho, diante do exposto, propõe-se a mostrar o desenvolvimento de um protótipo de fotômetro de chama portátil pelo uso de um isqueiro maçarico como atomizador, com sistema de alimentação de gases interno e gerenciado por um dispositivo móvel Android. O controle interno do protótipo bem como o processamento de sinal foram realizados por um Arduino Uno. Um aplicativo para o dispositivo móvel foi desenvolvido no *App Inventor*, ambiente de programação criado e mantido pelo Instituto de Tecnologia de Massachusetts. A nebulização se deu por cavitação ultrassônica em um humidificador de baixa potência o qual produz um aerossol de amostra constituído por gotículas de raio muito pequeno. O fluxo de aerossol inicialmente turbulento precisou ser amortecido antes de sua introdução no queimador. Testes iniciais com soluções de calibração de K^+ resultaram numa curva analítica validada utilizando-se a Análise de Variância e os limites de detecção e de quantificação foram determinados. No entanto otimizações ainda precisam ser feitas no sistema de nebulização e transporte de aerossol para a melhoria de sua eficiência e para a minimização de intercontaminação de amostras durante as medidas.

Palavras-chaves: Química, fotômetro de chama, portabilidade, Arduino Uno, isqueiro maçarico, *Bluetooth*, Android.

ABSTRACT

Title: Development of a flame photometer portable prototype.

Author: Julys Pablo Atayde Fernandes

Commercial flame photometers require a dedicated gas system and have considerable mass and volume, i. e., they are not portable. This work, as such, proposes the development of a portable flame photometer (prototype) using a torch lighter as the atomizer and controller, with an internal gas supply system, and managed by an Android mobile device. The internal control of prototype and the signal processing were performed by an Arduino Uno single-board microcontroller. The Android application was developed in App Inventor, an open source integrated development environment created and maintained by Massachusetts Institute of Technology. The nebulization was accomplished by ultrasonic cavitation in an adapted low power humidifier, which produces an aerosol sample which consists of very small radii droplets. The initially turbulent aerosol flow, needed to be damped before it reached the flame. Initial tests with calibration solutions of K^+ resulted in a calibration curve validated using analysis of variance, the limits of detection and quantification were estimated. Optimizations still need to be made in the nebulization and aerosol transport system to improve the efficiency and to minimize inter-contamination of samples during the measurements.

Keywords: Chemistry, flame photometer, portability, Arduino Uno, torch lighter, Bluetooth, Android.

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 CARACTERIZAÇÃO DA PROBLEMÁTICA

A Espectrometria de Emissão em Chama (FES – *Flame Emission Spectrometry*) é uma das técnicas instrumentais mais utilizadas em análises quantitativas. Existem instrumentos sofisticados, como os baseados na geração de plasma, porém fotômetros de chama ainda são bastante utilizados com sucesso na determinação de íons Li^+ , K^+ , Na^+ e Ca^{2+} [1].

Fotômetros e espectrômetros disponíveis comercialmente são, em sua maioria, equipamentos de grande massa e volume e necessitam de estruturas para o transporte e exaustão de gases. Com isso, o procedimento analítico precisa ser feito quase sempre no mesmo local em que estão instalados, em contraste com os instrumentos portabilizados, que podem ser levados ao local de amostragem. Deve-se levar em conta também o altos custos de aquisição e manutenção dos equipamentos adquiridos comercialmente.

A tecnologia evoluiu de modo a tornar possível a miniaturização de instrumentos ou parte deles, havendo exemplos em quase todas as técnicas espectrométricas[2]. Entretanto, ainda não há relatos na literatura sobre fotômetros de chama portáteis, mesmo possuindo instrumentação bem mais simples quando comparados aos espectrofotômetros. As maiores dificuldades residem na construção de um sistema de gases miniaturizado, na construção de um queimador pequeno e que forneça uma chama suficientemente estável e na construção de um sistema de transporte eficiente de amostra nebulizada.

Sendo assim, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um protótipo portátil de fotômetro de chama utilizando um isqueiro maçarico como queimador, microcontrolado por um Arduino Uno e gerenciado sem fio por um dispositivo com sistema operacional Android™ (Google Inc.). Adicionalmente, constituem objetivos:

- Avaliar o desempenho de um nebulizador ultrassônico adaptado de um humidificador de baixa potência;
- Desenvolver um sistema de transporte e de amortecimento do aerossol produzido pelo nebulizador;

- Desenvolver um sistema de alimentação e controle de fluxo de gás combustível;
- Projetar e montar o módulo de detecção e os circuitos eletrônicos necessários ao funcionamento do protótipo;
- Adaptar um queimador de isqueiro maçarico como fonte de excitação;
- Avaliar o acionamento dos componentes elétricos e eletromecânicos do protótipo e o processamento de sinal pela plataforma de prototipagem Arduino Uno;
- Desenvolver um aplicativo para dispositivos Android com a finalidade de gerenciar o protótipo e de mostrar os resultados obtidos;
- Validar o protótipo pela determinação e avaliação de seus parâmetros de desempenho.

1.2 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO EM CHAMA

A Espectrometria de Emissão em Chama (FES – *Flame Emission Spectrometry*) começou a se desenvolver no início do século XIX quando Kirchhoff e Bunsen demonstraram o primeiro espectroscópio a um grupo de geólogos em Genebra, Suíça^[1,3]. Ela baseia-se na emissão de radiação eletromagnética (REM) por átomos no estado excitado no estado gasoso quando submetidos à temperaturas da ordem de 2000 a 3000 °C em uma chama. Esse fenômeno de emissão de REM é propiciado por transições eletrônicas específicas para cada elemento químico, o que evidencia alta seletividade^[4].

A amostra, inicialmente em solução aquosa, é submetida a vários processos físicos e químicos desde sua aspiração até a emissão atômica de radiação e estão ilustrados na Figura 1.1.

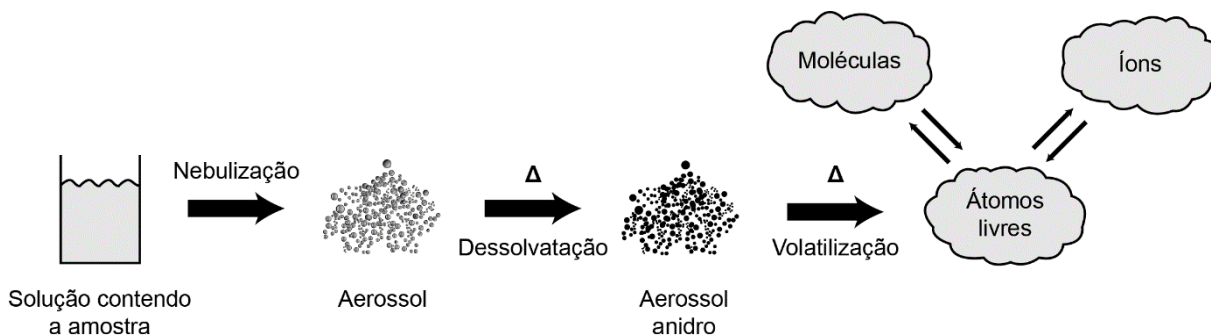


Figura 1.1 – Transformações físicas e químicas pelas quais a amostra passa durante a FES. Adaptada da referência [46].

A FES é uma técnica analítica relativamente simples mas poderosa para determinações de metais facilmente excitáveis, como sódio, potássio, lítio e cálcio. Apesar da existência de técnicas de emissão atômica mais avançadas, como aquelas baseadas em plasma, a FES ainda encontra bastante uso em análises clínicas e em laboratórios industriais para determinação de íons sódio e potássio, apesar de estar sendo substituída por métodos íon-seletivos^[5].

1.3 INSTRUMENTAÇÃO PARA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO EM CHAMA

Determinar e otimizar os parâmetros de desempenho é o principal objetivo no projeto de instrumentos espectrométricos. Para isso deve-se levar em conta o poder de detecção e sua relação com a precisão, a eliminação de interferências espectrais causadoras de erros sistemáticos e também a relação preço-desempenho^[6].

Fotômetros de chama, em termos de instrumentação, são mais simples que os espectrômetros sensíveis à radiação visível. Não é necessária uma outra fonte de excitação além da própria chama nem um sistema dispersivo já que apenas uma estreita banda de radiação filtrada é medida por um detector óptico.

Os fotômetros de chama modernos disponíveis no mercado ainda mantêm os mesmos componentes básicos desde a década de 1940^[4], os quais estão esquematizados na Figura 1.2.

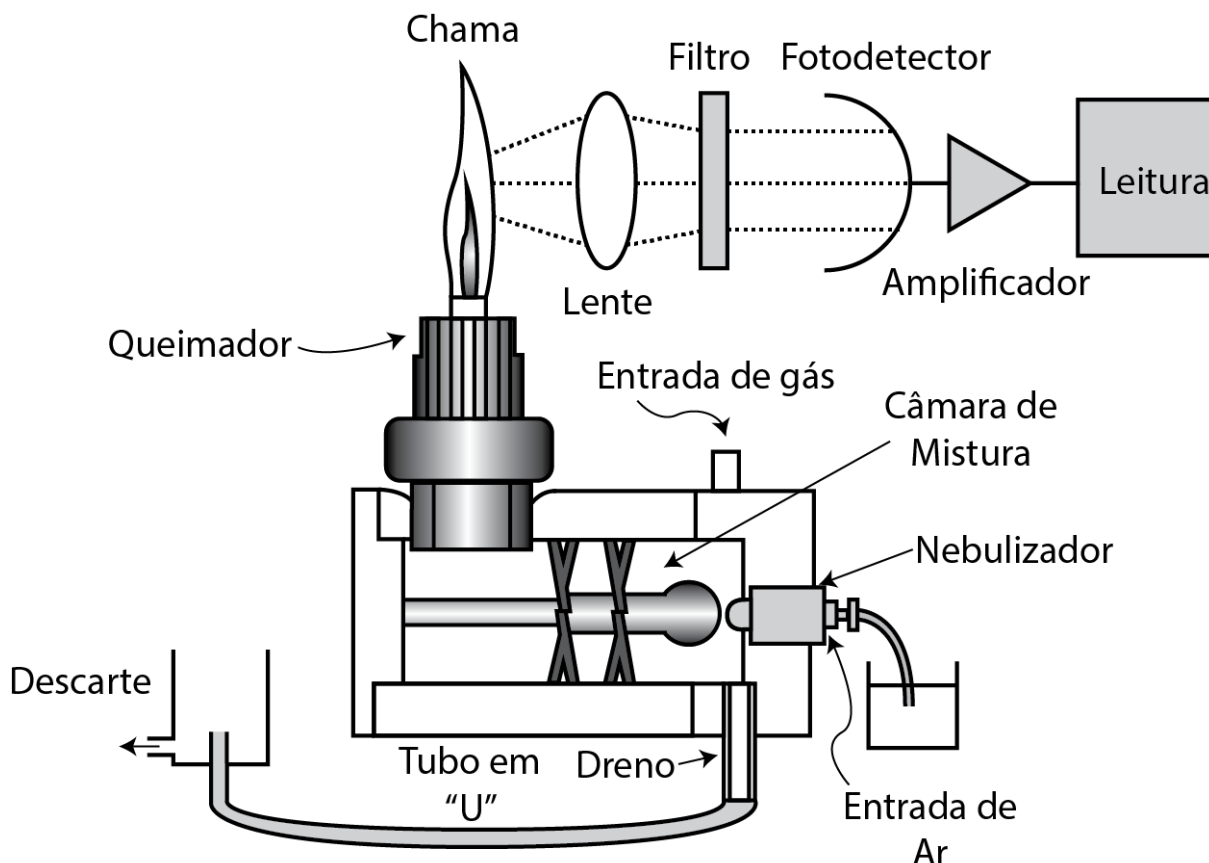


Figura 1.2 – Esquema simplificado de um fotômetro de chama comercial adaptado da referência [7].

1.3.1 Reguladores de pressão e de fluxo gasosos

Variações nos fluxos de gás, de aerossol ou de ambos afetam a reprodutibilidade das medidas, pois altera-se o número de átomos excitados e, conseqüentemente, a potência radiante captada pelo fototransdutor. Instrumentos comerciais utilizam válvulas diafragmáticas para o controle de pressão; para o controle do fluxo gasoso, um rotâmetro é inserido na linha de gás. Em geral as vazões são ajustadas para valores entre $0,94$ e $4,72 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ [8,9].

1.3.2 Dispositivos de introdução de amostra e atomizador

No atomizador a amostra é convertida em átomos e íons em fase gasosa. A chama pertence à classe dos atomizadores contínuos, pois nela a amostra é introduzida de forma contínua e estacionária[5].

O uso de atomizadores contínuos exige nebulização prévia da amostra, processo em que esta, inicialmente em forma de solução aquosa, é convertida numa névoa constituída por gotas de diâmetro muito pequeno chamada de aerossol. Os nebulizadores mais comuns são os pneumáticos, isto é, os que fazem uso do efeito Bernoulli^[10,11]: o de fluxo concêntrico e o de fluxo cruzado, sendo aquele o mais utilizado por apresentar maior eficiência de nebulização (Figura 1.3).

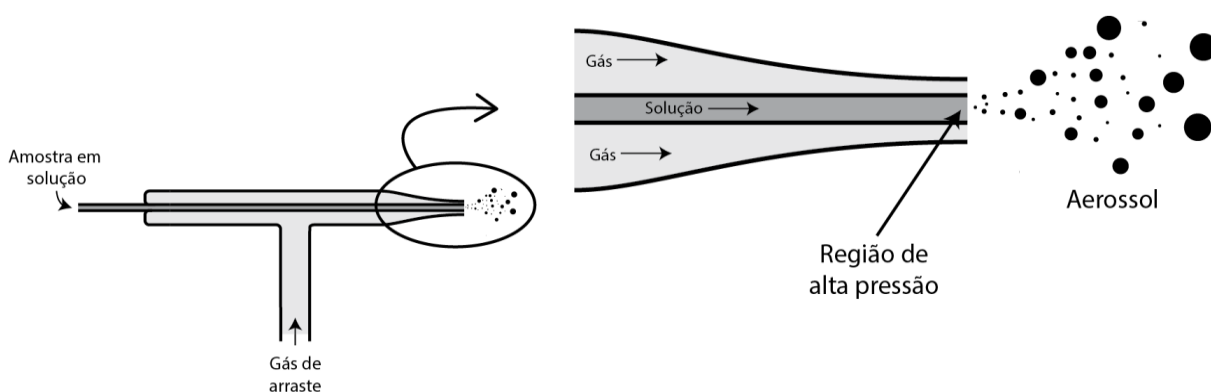


Figura 1.3 – Esquema de um nebulizador concêntrico típico com destaque para a região de constrição. Adaptado da referência [5].

O gás de alta pressão é o próprio oxidante, que arrasta a amostra para uma câmara de nebulização. Apenas as gotas menores, numa vazão bem menor, conseguem escapar da câmara, pois as chicanas em seu interior retêm as de maior diâmetro. Existe um dreno para a remoção das gotas maiores depositadas na câmara^[3].

A literatura reporta metodologias para a determinação dos parâmetros operacionais de nebulizadores, como taxa de aspiração, eficiência de nebulização e diâmetro das gotas^[10,11]. Entretanto, a câmara de nebulização apresenta eficiência máxima de 5%^[8], significando que apenas uma pequena fração do total de amostra aspirada é de fato atomizada enquanto o resto é descartado.

Nebulizadores ultrassônicos, por outro lado, podem fornecer uma eficiência de transporte maior e, como consequência, limites de detecção menores. Apesar disso, não existem em fotômetros de chama comerciais, porém são comumente usados em técnicas baseadas na geração de plasma quando acoplados a um dessolvatador^[12].

A chama constitui a fonte de excitação, responsável por vaporizar o aerossol, decompor seus constituintes em átomos e excitá-los eletronicamente. O resultado final da emissão de REM é um espectro de linhas^[8].

A dessolvatação da amostra ocorre na zona de combustão primária ou cone interno. É nessa região onde a mistura combustível-oxidante entra em ignição e as reações de combustão completa ocorrem de acordo com a disponibilidade do gás oxidante. Os processos de atomização e excitação ocorrem na região interzonal ou interconal, a parte central e mais quente da chama na qual há equilíbrio termodinâmico e homogeneidade em termos de composição e temperatura. As características mencionadas fazem da zona interzonal a preferida em análises utilizando a FES. Por último, na interface com a atmosfera, existe a zona de combustão secundária. Esta ajuda na estabilização da chama, mas emite forte radiação de fundo e apresenta composição de gases e temperatura variáveis devido às reações adicionais promovidas pela entrada de oxigênio e nitrogênio da atmosfera.

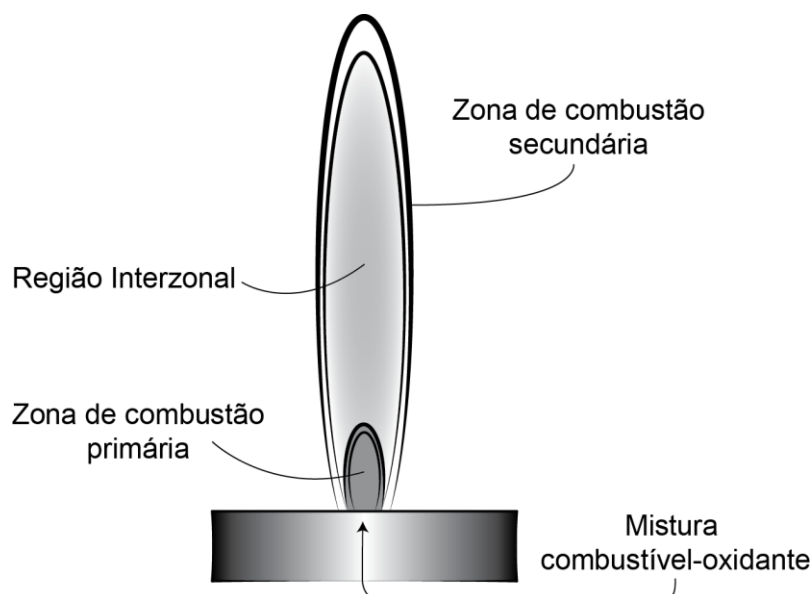


Figura 1.4 – Regiões da chama. Ilustração adaptada da referência [3].

Uma chama uniforme é conseguida ao misturar-se o aerossol de amostra, o combustível e o oxidante à taxa constante. A temperatura máxima depende da escolha tanto do combustível como do oxidante de acordo com a Tabela 1.1. Para amostras que não contém elementos refratários, misturas ar-acetileno, ar-butano ou ar-propano são utilizadas; caso contrário, empregam-se as misturas óxido nitroso-

acetileno ou oxigênio-acetileno. A pressão de operação também exerce influência na atomização^[13,14,15].

Tabela 1.1 – Temperatura máxima da chama para diferentes misturas. Adaptada da referência [8].

Combustível	Temperatura (K)		Combustível	Temperatura (K)	
	Com ar	Com O ₂		Com ar	Com O ₂
Gás de iluminação	2023	3023	Hidrogênio	2373	3053
Metano	2273	2973	Acetileno	2473	3323
Propano	2183	3073	Cianogênio	-	4848

O sinal analítico depende do número de átomos excitados no estado gasoso. Quando o equilíbrio térmico é mantido na chama, mais especificamente na região interzonal, o número de átomos por cm³ no nível *i* (*n_i*) está relacionado ao número total de átomos por cm³ (*n_t*) pela distribuição de Boltzmann^[46]:

$$n_i = \frac{n_t \cdot g_i \cdot e^{\frac{-E_i}{kT}}}{Z(T)} \quad (1)$$

Onde *g_i* é o peso estatístico do estado *i*, *E_i* é a energia de excitação em relação ao estado fundamental, *k* é a constante de Boltzmann (1,38 · 10⁻²³ J · K⁻¹), *T* é a temperatura absoluta e *Z* é a função de partição:

$$Z(T) = \sum_{i=0}^{\infty} \left(g_i \cdot e^{\frac{-E_i}{kT}} \right) \quad (2)$$

1.3.3 Seletor de radiação

A REM emitida pelos átomos, íons e pequenas moléculas é distribuída radialmente em relação à chama devido ao seu formato aproximadamente cônico. Uma lente colimadora é posicionada antes do seletor de radiação com o intuito de alinhar o feixe de radiação ao filtro de interferência, o seletor de comprimento de onda. Lentes têm sido usadas para esse fim desde a época de Kirchhoff e Bunsen^[2].

Os filtros de interferência estão presentes em fotômetros de chama desde 1937^[4]. Como o nome indica, o funcionamento desses filtros baseia-se na interferência óptica resultando numa estreita banda de radiação entre 5 e 20 nm de largura. Constituem-se de uma finíssima camada de dielétrico, em geral CaF_2 ou MgF_2 , revestida por um filme metálico fino o bastante para permitir a passagem de aproximadamente metade da radiação incidente e refletir o restante^[3]. Esses filtros possuem estreita largura de banda e altas transmitâncias no comprimento de onda nominal para o qual foram projetados^[3,16].

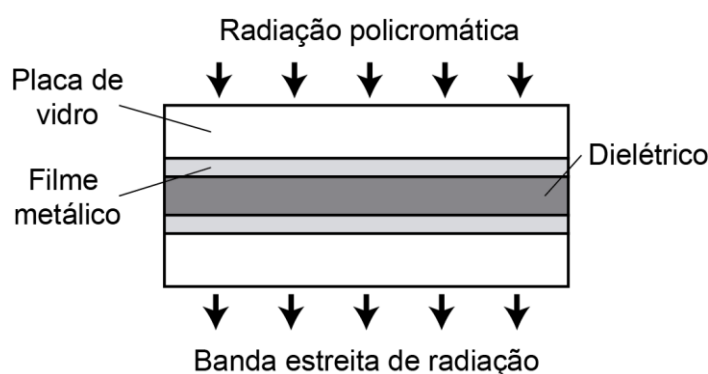


Figura 1.5 – Esquema de funcionamento de um filtro de interferência. Adaptado da referência [5].

Filtros ópticos podem ser agrupados num motor para fins de determinação multielementar, nas quais o motor comuta os filtros rapidamente^[17].

1.3.4 Fototransdutores

Fototransdutores são dispositivos que convertem energia radiante em sinal elétrico (fototransdutor de entrada) ou vice-versa (fototransdutor de saída).

Fototransdutores lineares costumam ser utilizados em virtude de o sinal elétrico produzido ser diretamente proporcional à intensidade de REM captada. Muitos deles mostram uma pequena resposta mesmo na ausência de luz, o sinal de escuro^[46], que precisa ser levada em conta durante a fase de projeto^[3]. Destacam-se os dispositivos fotoemissivos, como fototubos, células fotovoltaicas de camada de barreira e tubos fotomultiplicadores; e também os semicondutores, como fotodiodos e fototransistores.

Fototubos (Figura 1.6) utilizam o efeito fotoelétrico, consistindo basicamente por um bulbo de vidro preenchido com gás inerte e revestido internamente por uma

camada de K_2O , Cs_2O e AgO , o catodo. Quando iluminada, essa camada emite elétrons em direção a um anel interno, o anodo, e a voltagem produzida é medida^[5,18].

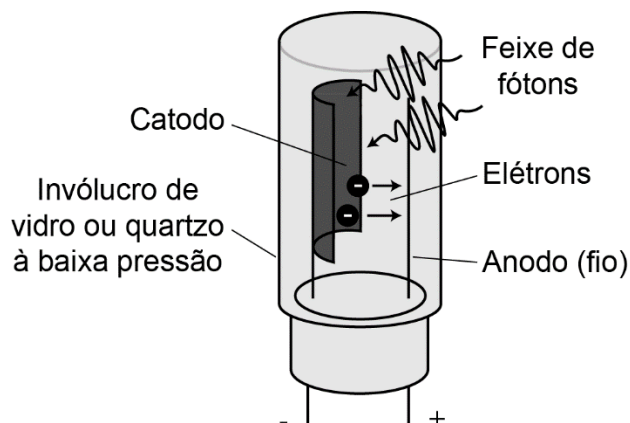


Figura 1.6 – Esquema simplificado de um fototubo. Adaptado da referência [5].

Células fotovoltaicas de camada de barreira também fazem uso do efeito fotoelétrico. Consiste basicamente numa placa de ferro ou cobre na qual é depositada uma camada de material semicondutor, como selênio. A base da célula, de ferro ou alumínio, age como um dos eletrodos. A superfície do semicondutor é ainda coberta por uma fina camada de prata ou ouro, que agem como o eletrodo coletor. A REM incidida na superfície do semicondutor produz elétrons em sua interface com a prata que, ao se acumularem, criam uma voltagem entre a superfície da prata e a base da célula^[8,19].

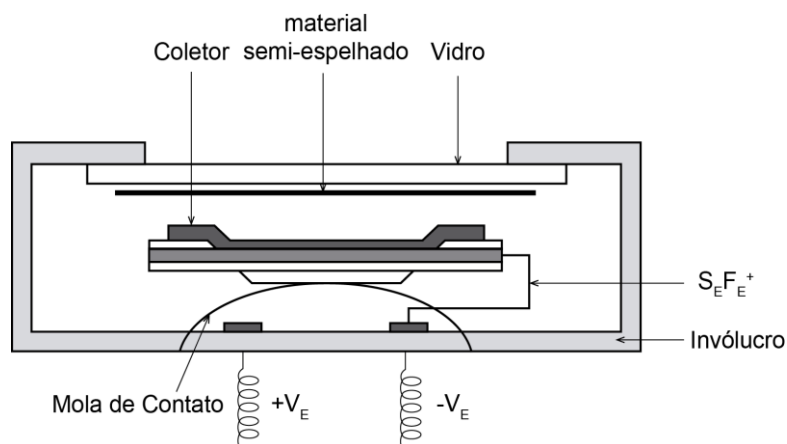


Figura 1.7 – Esquema simplificado de uma célula fotovoltaica de camada de barreira. Adaptado da referência [9].

Tubos fotomultiplicadores (PMTs – *photomultiplier tubes*) ou fotomultiplicadoras possuem sensibilidade muito maior em relação aos fototubos apesar da mútua semelhança em termos de funcionamento. Além do catodo e do anodo, esses dispositivos possuem uma série de eletrodos auxiliares denominados dinodos.

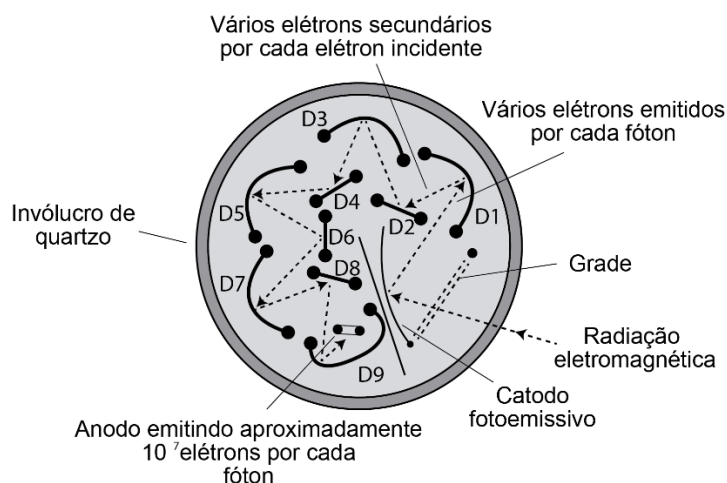


Figura 1.8 – Esquema simplificado de uma fotomultiplicadora. Adaptado da referência [3].

Em fotomultiplicadoras os elétrons são ejetados da superfície do catodo e acelerados por meio de um campo elétrico para o primeiro dinodo, cuja diferença de potencial é de 90 a 100 V em relação ao catodo. O primeiro dinodo, então, ao receber o impacto de um elétron, emite vários outros elétrons, chamados secundários, que são acelerados para o segundo dinodo e assim por diante. Cada dinodo, a partir do segundo, possui também diferença de potencial de 90 a 100 V em relação ao dinodo anterior. Com isso, 10^5 a 10^7 elétrons são produzidos por cada fóton incidente e são coletados no anodo^[5,20].

A partir da década de 1970 fotodiodos obtiveram amplo uso como detectores, principalmente quando agrupados^[4]. São diodos fotossensíveis e, portanto, formados pela junção de um semicondutor do tipo p e do tipo n. Fotodiodos do tipo PIN, cuja estrutura simplificada está mostrada na Figura 1.9, possuem ainda uma larga região intermediária composta por um semicondutor intrínseco (não dopado). Fótons absorvidos nessa região criam elétrons e regiões positivas, ou “buracos”, que são separados por meio de um campo elétrico. O movimento desses portadores de carga gera uma corrente elétrica para alimentar uma carga ou para fins de medição.

Fotodiodos de silício são bastante comuns no mercado e estão disponíveis em diferentes áreas fotossensíveis. Quanto maior a área sensível, maior o tempo de resposta e vice-versa. A resposta espectral para esses fotodiodos varia desde a região infravermelha próxima até a ultravioleta, embora existam fotodiodos projetados para medições em comprimentos de onda maiores como os de arseneto de índio e antimônio (InAsSb), os quais possuem aplicabilidade na região do infravermelho médio do espectro.

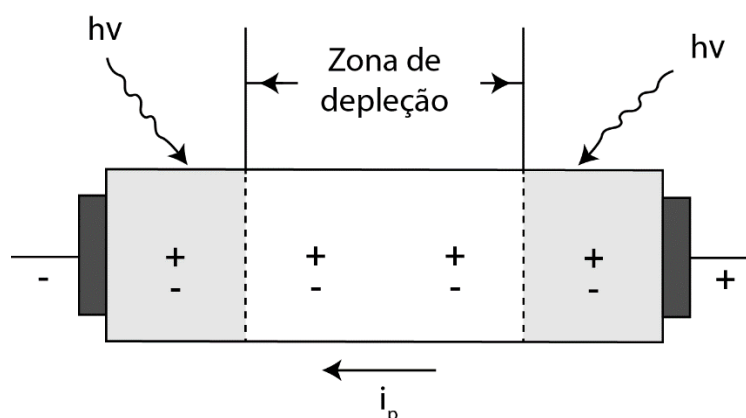


Figura 1.9 Esquema de um fotodiodo PIN. Adaptado da referência [46].

Os dispositivos de carga acoplada (CCDs – *charge-coupled devices*) vêm ganhado destaque nos últimos anos pelas suas características operacionais que podem se equiparar às das fotomultiplicadoras ou ainda superá-las. CCDs são formados por uma área composta de elementos de detecção individuais chamados *pixels* (Figura 1.10) constituídos por dois eletrodos sobrejacentes a uma camada de sílica (SiO_2), a qual separa esses eletrodos de uma região do tipo n. Esse conjunto forma um capacitor de semiconductor metal-óxido que armazena uma certa quantidade de carga elétrica quando REM atinge a região do tipo n, a qual é enviada a um amplificador específico para o processo de medição. Apesar de suas vantagens, CCD não são utilizados em fotômetros de chama comerciais.

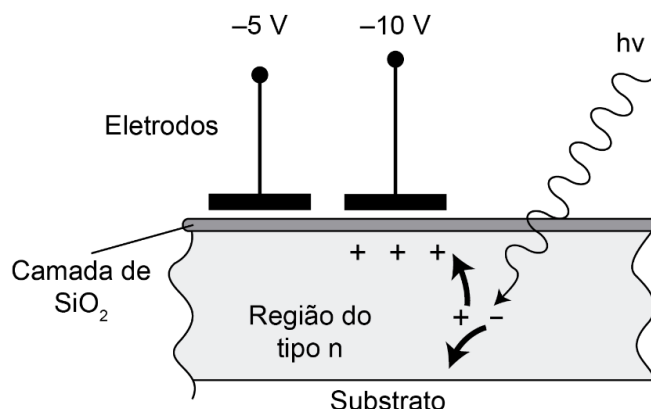


Figura 1.10 – Esquema de um pixel de CCD em seção transversal. Adaptado da referência [5].

1.3.5 Processamento de sinal e dispositivos de saída

Em geral, o sinal elétrico gerado por um fototransdutor é insuficiente para fins de quantificação. Desta forma, é necessária uma amplificação adequada que requer dimensionamento cuidadoso.

Fotômetros comerciais usam um processador de sinal, um dispositivo que pode amplificar o sinal elétrico, convertê-lo de corrente contínua (DC – *direct current*) a alternada (AC – *alternate current*) e vice-versa, alterar sua forma de onda e/ou sua fase e filtrá-lo para remover ruídos. Também pode efetuar operações matemáticas sobre ele, tais como diferenciação, integração e conversão logarítmica.

A amplificação de sinal é feita por meio de certos circuitos integrados (CI) chamados de amplificadores operacionais, também conhecidos como “*op amps*”, numa ou mais etapas. Fotomultiplicadoras dispensam o uso destes, pois já possuem ganho interno proporcionado pelos dinodos determinado pelo valor da diferença de potencial aplicada neles.

A concentração do analito é diretamente proporcional à intensidade luminosa captada pelo fototransdutor, e esta é também diretamente proporcional à corrente de resposta gerada por ele. Sendo assim, o sinal elétrico é relacionado diretamente à concentração do analito no ato da construção de curvas analíticas. No entanto, a reprodutibilidade das medidas depende da eficiência de nebulização, da estabilidade da chama e da eliminação de fontes de interferência espectral, química ou eletrônica.

Os resultados são exibidos numa tela de cristal líquido (LCD – *liquid crystal display*) ou através de algum computador pessoal (PC – *portable computer*) devidamente conectado ao instrumento.

1.4 INSTRUMENTAÇÃO PORTÁTIL NOS MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS DE EMISSÃO

1.4.1 Definições

Portabilidade é atualmente um conceito popular devido principalmente ao uso corrente dos *gadgets*, dispositivos portáteis como celulares, *smartphones*, *tablets*, assistentes digitais pessoais (PDA – *personal digital assistants*) e outros.

Um dispositivo portátil (*portable*), por definição, é aquele que pode ser transportado com facilidade e dentre estes há os de dimensões menores o suficiente para serem manuseados à mão (*handheld*). Diante disso há diferentes níveis de portabilidade baseados tanto na eficiência de mobilidade quanto no volume e massa do objeto^[1].

Diversos componentes eletrônicos, eletromecânicos e fluídicos foram miniaturizados ao longo dos anos o que permitiu em parte a portabilização de dispositivos em todas as áreas, inclusive na instrumentação analítica. *Lab-on-valves* (LOV), *lab-on-chips* (LOC) e sistemas de microanálises totais (μ TAS – *micro total analysis systems*) estão entre os exemplos mais conhecidos^[24].

1.4.2 Aplicações em Espectrometria de Emissão Óptica

Goulter^[25] detém uma patente em que descreve um espectrômetro microprocessado para análise de ligas metálicas por meio da geração de centelhas e/ou arcos elétricos de baixa e alta energias e captação de REM por um CCD. O equipamento pode ser operado à mão e o mesmo é alimentado com uma fonte DC simples.

Priya^[26] também patenteou um espectrômetro portátil para análise de metais e suas ligas. Utilizando arcos e centelhas elétricos como fonte de excitação, a informação espectral é captada por um detector CCD. Após a digitalização, essa

informação era enviada a uma unidade de controle central (MCU – *main control unit*) pela tecnologia *wireless*.

Mitra et al^[27,28] desenvolveram uma fonte miniaturizada híbrida que emite descargas luminescentes, arcos elétricos ou ambos, à pressão atmosférica. O sistema híbrido arco-luminescente, alimentado por duas baterias recarregáveis íon-lítio de 3,6 V, foi montado num chip com arranjos coplanares de microeletrodos e conectado via fibra ótica a um espectrômetro portátil comercial. Os dados capturados eram transmitidos sem fio para um PDA. O sistema obteve ótimo desempenho para medições de vapor de acetona e íons cromo.

Karanassios et al^[29] obtiveram êxito na fabricação de alguns dispositivos de microplasma (MPDs – *microplasma devices*) utilizando quartzo e vidro em chips planares com dispositivo de autoignição à pressão atmosférica para análise de microamostras líquidas, sólidas ou gasosas. A alimentação do microplasma pode ser por corrente contínua ou alternada, podendo-se também utilizar uma bateria. Os limites de detecção (LODs – *limits of detection*) determinados utilizando esses dispositivos variam entre 2 pg (K) e 25 ng (Pb).

Weagant e Karanassios^[30], por outro lado, construíram um MPD planar alimentado por uma bateria de 14,4 V usando duas agulhas como eletrodos. O aparato foi conectado a um espectrômetro portátil comercial via fibra ótica o qual possui um detector CCD. Amostras padronizadas de Cd, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb e Zn foram analisadas sem interferências espectrais dos materiais formadores das agulhas e produziram espectros semelhantes aos gerados por centelhas elétricas, fator que diminuiu certas interferências espectrais. Os LODs variaram de 1,5 a 350 ng.

Jin et al^[31], com a finalidade de investigar espectros de emissão molecular de vários compostos orgânicos, propuseram um instrumento portátil baseado na emissão em plasma alimentado com uma bateria. Testes com vapor de dimetilsulfóxido a partir de plasma de hélio revelaram LODs de 0,2 ppm e desvio padrão relativo (RSD – *relative standard deviation*) de 4,5%.

Jin e Duan^[32] descreveram um espectrômetro que usa um gerador de plasma miniaturizado operado por pulsos como fonte de excitação. Embora portátil, o dispositivo é alimentado por uma fonte alternada e conectado a um espectrômetro portátil comercial. A REM emitida é guiada por fibras ópticas até um detector CCD. Um notebook encarrega-se de controlar o sistema e processar o sinal. Com o aparato

foi possível quantificação de nitrogênio com LOD de 15 ppb (v/v) e RSD igual a 1,5% nos comprimentos de onda de 357 e 337 nm.

McCulloch and Karanassios^[33] usaram um dispositivo gerador de chama miniaturizado baseado num isqueiro à gás butano objetivando a análise de soluções aquosas ou suspensões por meio de um sistema de introdução para amostras sólidas.

Harmon et al^[34] relataram um protótipo de instrumento baseado na Espectroscopia de Decomposição Induzida por *Laser* (LIBS – *Laser-induced breakdown spectroscopy*) para monitoramento de chumbo no meio ambiente. O equipamento consiste numa sonda de amostra contendo o laser e a fibra ótica para a detecção de sinal e o detector conectado ao espectrofotômetro. O arranjo dispensa o uso de lente focalizadora entre o cabo de fibra ótica e a sonda. Os dados coletados são processados por um híbrido de PC com *palmtop*.

Rakovský et al^[35] mostraram as potencialidades de um analisador portátil que usa a LIBS para determinação das abundâncias de Ca, Fe, Ti, Ba e Na em sedimentos e fósseis. Para tanto, a fonte de radiação escolhida foi um laser de Nd:Y₃Al₅O₁₂ pulsante num comprimento de onda de 1064 nm, tempo de duração de 4,5 ns e taxa de repetição de até 1 Hz. O plasma gerado contato do laser com a amostra emite REM que passa através de uma lente esférica. Todo o sistema de atomização está confinado numa caixa em forma de pistola, acoplada por fibra ótica a um espectrômetro comercial.

Krähling et al^[36] descreveram uma célula de plasma de descarga por barreira dielétrica (DBD – *dielectric-barrier discharge*) à pressão atmosférica. O plasma é formado num tubo capilar de sílica fundida com um diâmetro interno de 700 µm especificamente no contato entre o fluxo de amostra líquida e um eletrodo de tungstênio com diâmetro de 400 µm sem, contudo, haver contato físico entre eles. Uma câmera microscópica, por meio de seu transdutor CCD, monitora a emissão proveniente do plasma e o sinal é enviado a um espectrômetro portátil através de uma fibra ótica. Alguns LOD determinados pelos autores: $3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para K, $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para Ca e $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para Al.

1.4.3 Aplicações em Espectrometria de Fluorescência e de Fosforescência Moleculares

Babichenko et al^[37], em sua patente, descreveram um instrumento portátil para análise de drogas em amostras coletadas em ruas urbanas utilizando Assinatura Espectral por Fluorescência (SFS – *Spectral Fluorescence Signature*). Uma unidade microcontroladora detém o papel de acionar os componentes do instrumento e processar os dados, contando ainda com a possibilidade de conexão com um PC externo. Drogas como maconha, cocaína e *ecstasy* puderam ser analisadas automaticamente com um simples aperto de botão.

Um sistema portátil para caracterização de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em sedimentos terrestres através da técnica de Fluorescência Induzida por Laser (LIF – *Laser Induced Fluorescence*) foi desenvolvido por Grundl et al^[38]. O espectrômetro, acoplado a um penetrômetro cônico, mostra um erro relativo menor que 30% com a ajuda de um modelo gerado através da Regressão pelos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR – *Partial Least Squares Regression*) para 13 dos 16 compostos analisados. Após a excitação pelo *laser*, o decaimento dos comprimentos de onda é monitorado e posteriormente é gerado um único gráfico unindo as formas de onda dos analitos. A calibração é feita com a seleção dos comprimentos de onda de melhor resposta.

Gutierrez et al^[39] construíram um imunossensor para determinações de pesticidas em amostras de comida. Baseia-se numa reação imunológica produzindo radiação fluorescente na amostra que é captada por um fotodiodo presente no centro de um anel formado por alguns diodos emissores de luz (LED – *light emission diode*). Estes estão dispostos dessa forma a fim de garantirem uma iluminação homogênea. O sinal elétrico é enviado a um PC para seu processamento.

Costa-Fernández et al^[40] apresentaram um instrumento portátil para determinação de gás oxigênio atmosférico ou dissolvido em água baseando-se na medida de radiação fosforescente emitida por uma fase sensível composta pelo complexo tris[8-hidroxi-7-iodo-5-(ácido quinolinossulfônico)]alumínio(III). Os autores utilizaram uma fotomultiplicadora como detector e conseguiram ótimos resultados, como um LOD de 0,11 mg L⁻¹, com uma lâmpada de xenônio pulsante a 10 Hz.

1.4.4 Aplicações em Fotometria de Chama

Até o presente momento nenhum trabalho sobre portabilização de fotômetros de chama foi reportado na literatura mesmo apresentando instrumentação eletrônica e óptica mais simples em relação aos demais instrumentos portáteis até aqui descritos ou disponíveis comercialmente.

Capítulo 2

Experimental

2 EXPERIMENTAL

2.1 CONSTRUÇÃO DO PROTÓTIPO

Todos os componentes do protótipo foram fixados numa caixa plástica para prototipagem eletrônica medindo 26 cm x 22 cm x 11 cm. Na figura 2.1 é apresentada uma fotografia da disposição dos componentes nessa caixa.

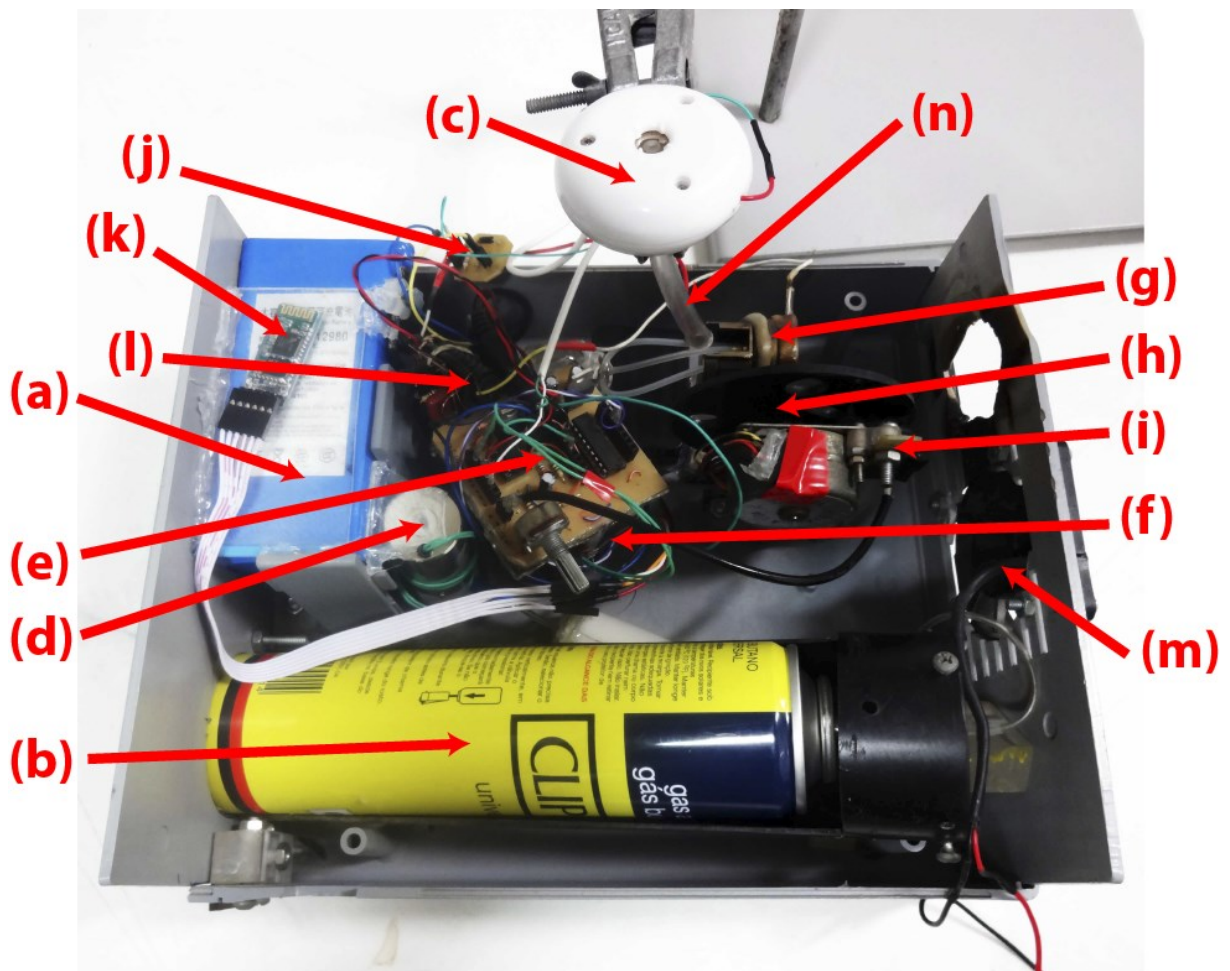


Figura 2.1 – Fotografia da disposição física dos componentes do protótipo. (a) Bateria. (b) Reservatório gás acoplado ao receptáculo. (c) Nebulizador. (d) Válvula solenoide. (e) Circuitos reguladores de voltagem, de acionamento e de amplificação. (f) Arduino (abaixo da placa dos circuitos anteriormente mencionados). (g) Queimador. (h) Motor de passos e disco de suporte para os filtros. (i) Fototransdutor dentro de um invólucro plástico. (j) Circuito substituto da tela de toque capacitivo do nebulizador. (l) Gerador de centelha. (m) Ventoinha. (n) Tubo para amortecimento do fluxo de aerossol.

A Figura 2.2 mostra um diagrama esquemático com os principais componentes e como eles estão interligados. Nas próximas subseções são apresentados os detalhes de construção e funcionamento de cada um deles.

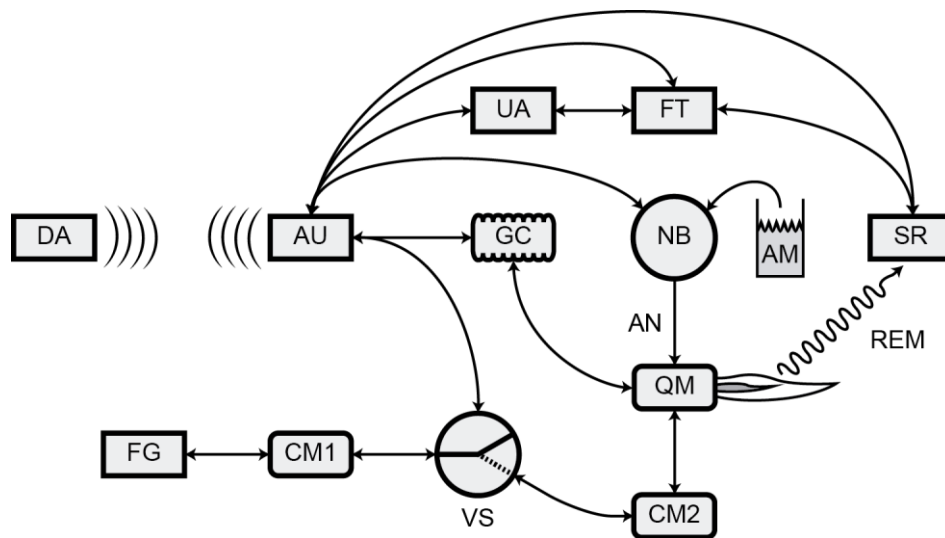


Figura 2.2 – Diagrama esquemático do protótipo. FG: fonte de gás; CM1: primeira câmara de gás; VS: válvula solenoide; CM2: segunda câmara de gás; QM: queimador; GC: gerador de centelha; NB: nebulizador ultrassônico; AM: amostra; AN: amostra nebulizada; REM: radiação eletromagnética; SR: seletor de radiação; FT: fototransdutor; UA: unidade de amplificação; AU: Arduino Uno; DA: dispositivo Android.

2.1.1 Transporte de gás

Uma lata de gás butano Clipper® (Flamagas), adquirida normalmente em bancas de revista, foi utilizada como fonte de gás combustível.

A lata de gás é facilmente acoplável no interior da caixa através de um receptáculo em forma de calha. A introdução da lata é feita pressionando-a em direção ao interior da caixa e, uma vez totalmente dentro da caixa, o operador insere um fixador externo, uma peça retangular móvel de acrílico, entre quatro parafusos guias conforme ilustrado na Figura 2.3. A lata de gás mantém-se presa no receptáculo devido à pressão exercida por uma mola inserida na extremidade superior do mesmo.

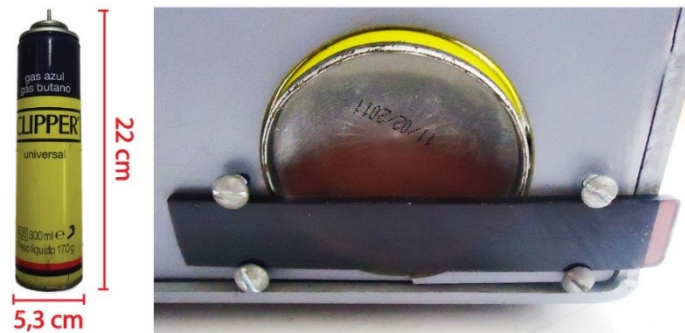


Figura 2.3 – Fonte de combustível e abertura para sua introdução na caixa.

A lata repousa sobre um receptáculo em forma de calha constituído por um cano de PVC de 55 cm de diâmetro interno (Figura 2.4), um disco de acrílico, uma mola de 6 cm de diâmetro interno e uma empunhadura plástica de um dispositivo de infusão intravenosa Lamedid® (Lamedid Comercial e Serviços Ltda), mais conhecidos como “*abocath*”, cujo calibre é G25, isto é, com 0,5 mm de diâmetro externo.

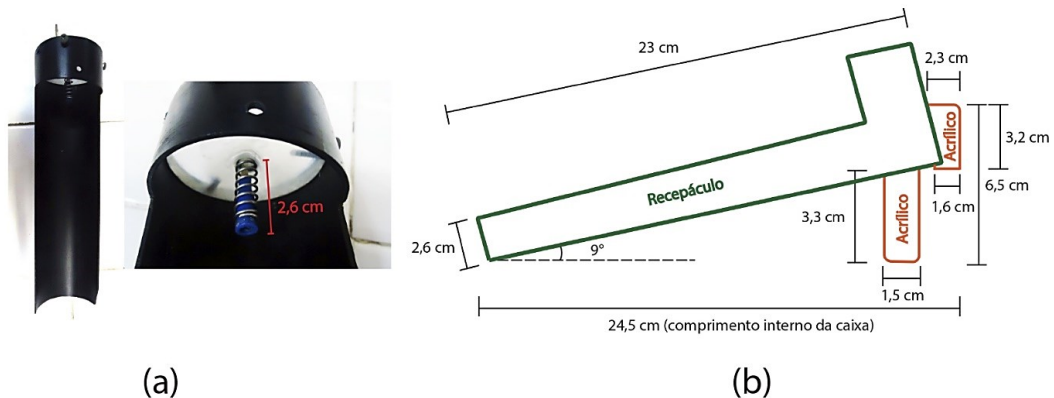


Figura 2.4 – (a) Receptáculo com destaque para o conjunto mola-escalpe. (b) Esquema simplificado em vista lateral do receptáculo na caixa.

O conjunto mola-empunhadura, preso ao disco de acrílico, delimita a extremidade interna do receptáculo. À medida que a lata é introduzida a mola exerce pressão contra a válvula da lata de modo a evitar vazamento de gás na junção entre a válvula e a empunhadura plástica. A pressão de fixação da lata faz com que sua válvula fique totalmente aberta permitindo que o fluxo de gás seja direcionado a uma câmara de expansão (Figura 2.5 (a)) através de um tubo plástico conectado ao

conjunto mola-empunhadura utilizado no receptáculo. Esta câmara de expansão é oriunda de um dos isqueiros maçaricos adquiridos e atua como câmara de armazenamento de gás. Sua válvula de recarga, originalmente utilizada para conexão com refis de gás butano, foi retirada e na abertura resultante foi fixada a agulha da seringa com adesivo epóxi. Manteve-se, porém, a válvula de saída da câmara aberta mecanicamente por meio de um pequeno pedaço de acrílico fixado com cola rápida e a esta foi conectada um tubo de bombeamento Tygon® (Saint-Gobain) de 1,5 mm de diâmetro interno.

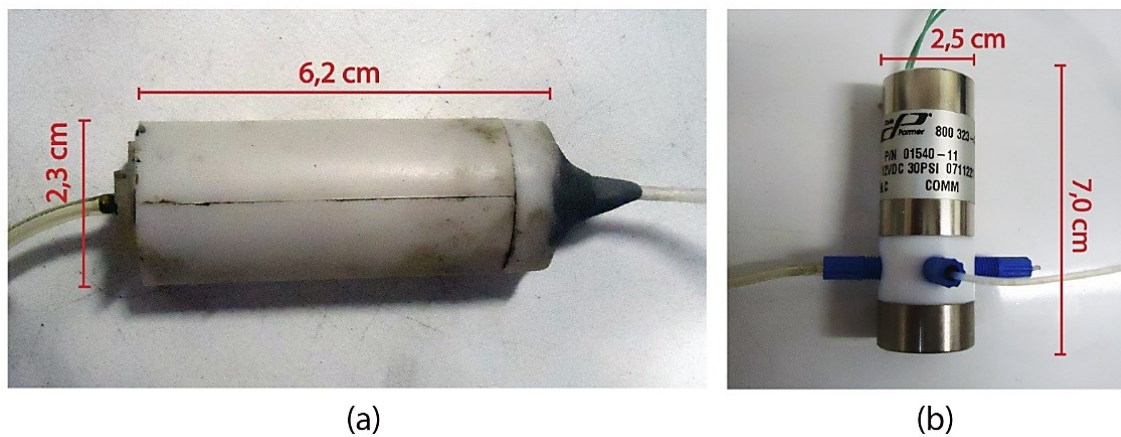


Figura 2.5 – (a) Câmara de expansão. (b) Válvula solenoide.

O fluxo de gás é interrompido por uma válvula solenoide de três vias Cole-Parmer® (Cole-Parmer) (Figura 2.5 (b)). Quando desligada, há conexão entre a saída da câmara de expansão e o terminal vedado da válvula resultando na interrupção do fluxo. Aplicando-se uma voltagem de 12 V a válvula é comutada permitindo a passagem do gás a uma segunda câmara de gás (Figura 2.6) desta vez retirada do mesmo isqueiro maçarico do qual foi utilizado o queimador. Essa câmara possui três saídas conectadas individualmente às entradas de gás do queimador por tubos de silicone Tygon® (Saint-Gobain) de 0,8 mm de diâmetro interno.

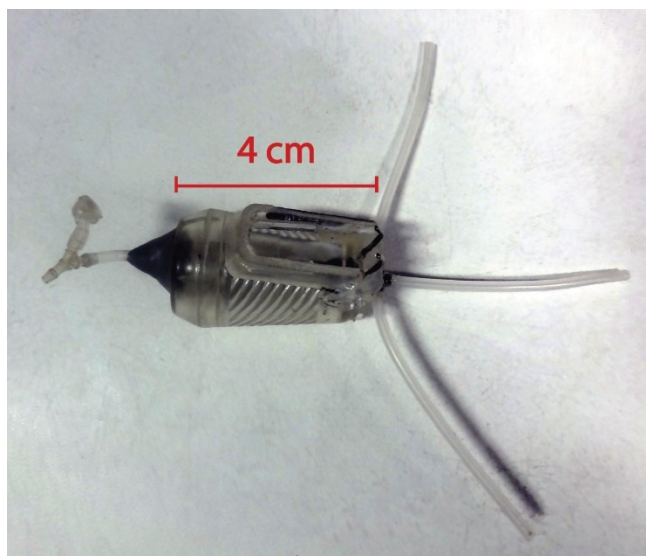


Figura 2.6 – Segunda câmara de gás.

2.1.2 Transporte e atomização da amostra

A amostra é gotejada diretamente na superfície metálica porosa do nebulizador ultrassônico adaptado de um umidificador portátil *FOGRING* (Neotizen Co. Ltda) mostrado na Figura 2.7.

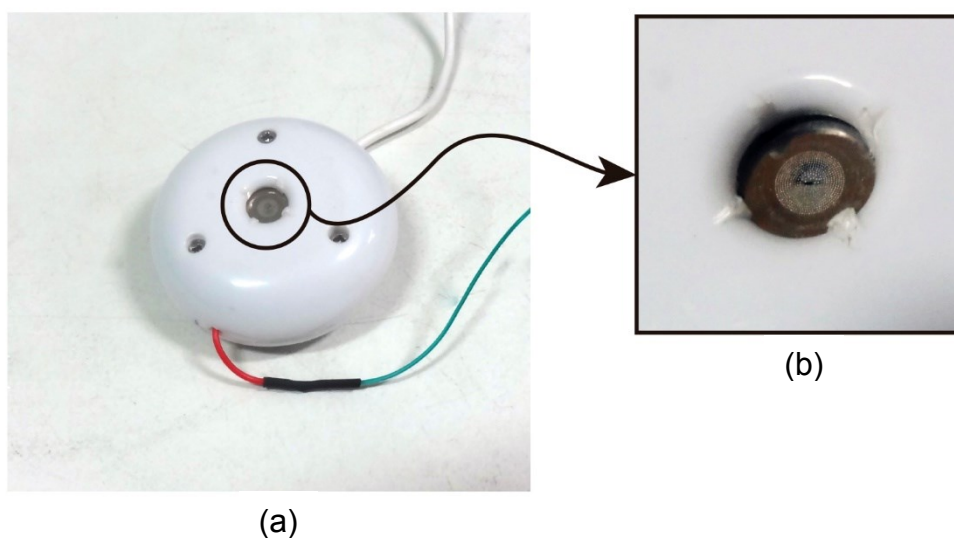


Figura 2.7 – (a) Nebulizador, com a (b) superfície metálica e os microporos em destaque.

O fluxo de aerossol produzido é direcionado às entradas de ar dos queimadores que estão localizadas na parte traseira do queimador. O condutor utilizado foi um tubo plástico de 5,7 mm de diâmetro interno havendo, com algum tempo de uso, formação de um acúmulo de amostra líquida na saída do mesmo. Esse acúmulo sofre aumento de volume até que uma gota eventualmente se desprenda. Com isso, a saída não sofre obstrução e nela o fluxo de aerossol permanece praticamente constante. O sistema de amortecimento de aerossol está ilustrado na Figura 2.8.

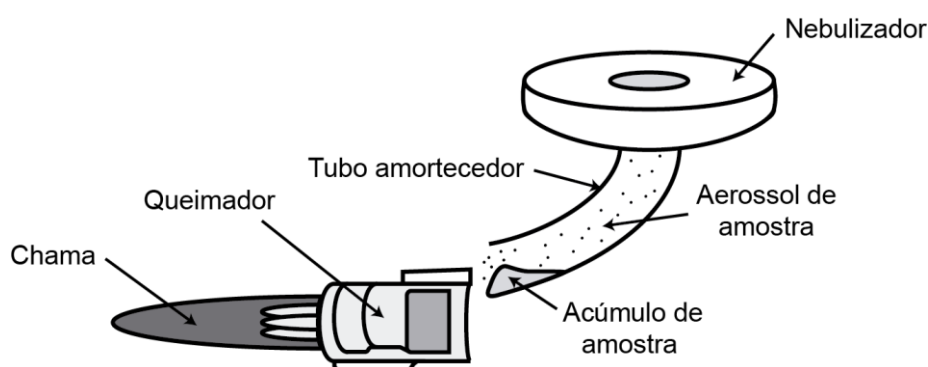


Figura 2.8 – Esquema simplificado do sistema de amortecimento de aerossol de amostra.

O protótipo utiliza como queimador um isqueiro maçarico de três tochas Honest© (Zhe Jiang Honest Smoking Sets Co., Ltd) apresentado na Figura 2.9. Sua estrutura foi parcialmente alterada de modo a permitir a inserção do fio de ignição através de um furo lateral. Utilizou-se uma pequena porção cilíndrica de vidro retirada de uma pipeta Pasteur para o isolamento térmico do fio de ignição uma vez que o isolamento plástico original não suporta as altas temperaturas próximas às chamas.



(a)



(b)

Figura 2.9 – (a) Isqueiro maçarico. (b) Vista superior do queimador

A chama é gerada quando uma centelha elétrica produzida por um circuito eletrônico retirado de um acendedor de fogões KJZL portátil (exportado por Shing Ming Co. Ltda), exposto na Figura 2.10, atinge a superfície metálica central do queimador provocando ignição. As três tochas formam um conjunto único e estável pela fusão parcial de seus cones.

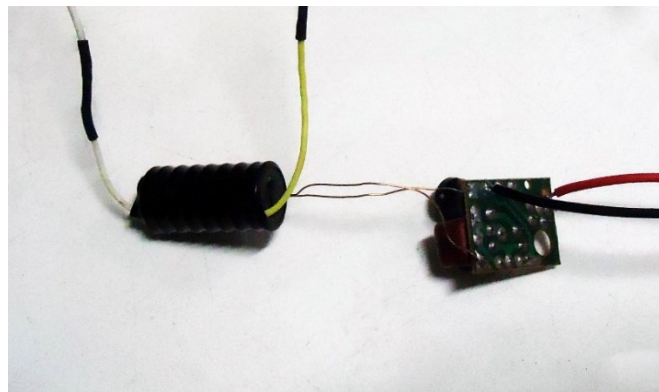


Figura 2.10 – Circuito gerador de centelha

2.1.3 Seletor de radiação e fototransdutor

Para a seleção do comprimento de onda a ser medido foi montado um sistema eletromecânico formado por filtros de interferência montados num disco de acrílico cujo centro está acoplado ao eixo de um motor de passos bipolar retirado de uma impressora quebrada (Figura 2.11). O disco foi projetado para acomodar quatro filtros

dispostos em ângulos de 90° e nele aplicou-se uma camada de tinta preta com o objetivo de minimizar interferências espectrais oriundas da radiação de fundo.

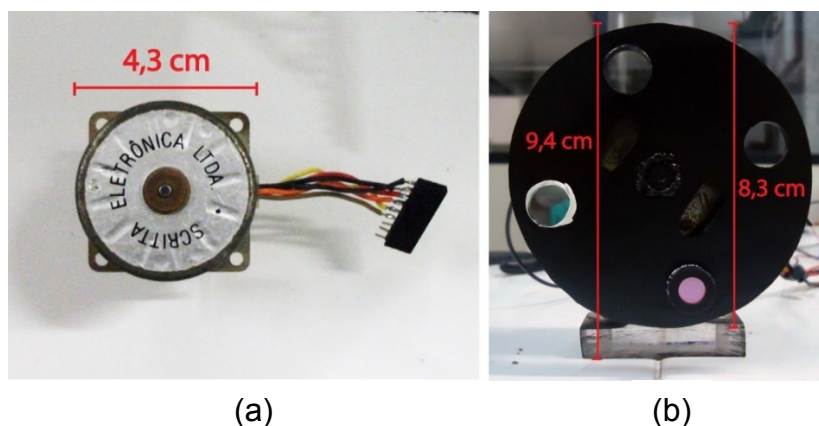


Figura 2.11 (a) Motor de passos. (b) Disco seletor de filtros

Utilizou-se como fototransdutor um fotodiodo de resposta rápida BPX65 (Centronic Ltd), que apresenta responsividade máxima em 850 nm apresentado na Figura 2.12 juntamente com sua curva de resposta espectral aproximada. O fotodiodo está alinhado paralelamente aos filtros numa posição fixa dentro de um invólucro de cano PVC adaptado com 14 cm de diâmetro interno. Por fim, esse conjunto está preso ao motor de passos por um estrutura com parafusos e uma placa de fenolite que permite o reajuste da posição do fotodiodo facilmente em momentos de eventuais manutenções.

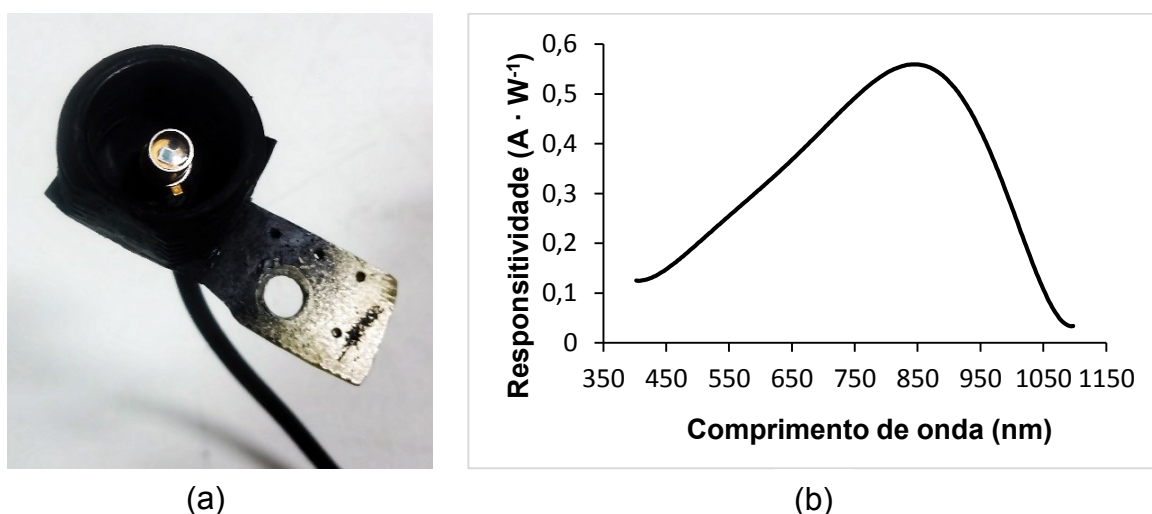


Figura 2.12 – (a) Fotodiodo BPX65 no invólucro e (b) sua resposta espectral aproximada adaptada da referência [41].

2.1.4 Eletrônica

A Figura 2.13 mostra de modo geral como os componentes do protótipo estão conectados eletricamente. A voltagem de alimentação foi regulada para o gerador de centelha e para o nebulizador. O módulo bluetooth e os módulo de detecção e amplificação, porém, foram alimentados diretamente pelo Arduino Uno que é o coração do instrumento e está conectado a todos os outros componentes.

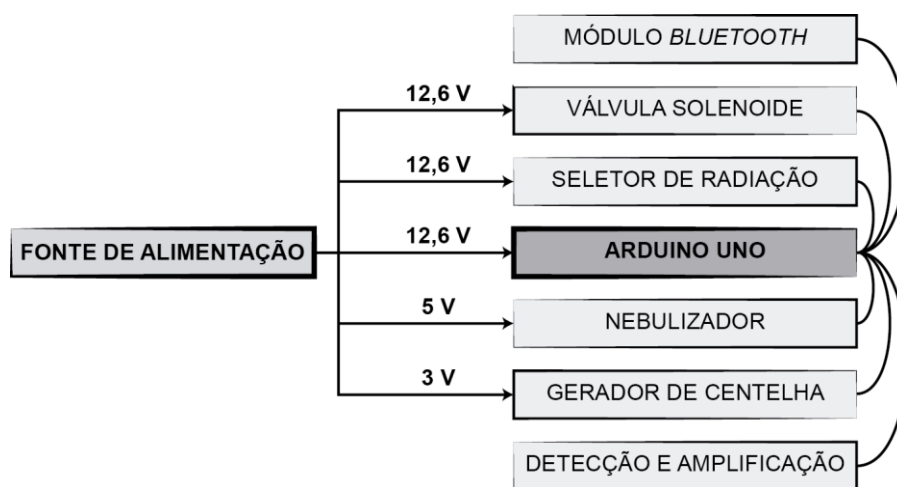


Figura 2.13 – Esquema simplificado dos principais dispositivos eletrônicos presentes no protótipo.

2.1.4.1 Alimentação elétrica

A fonte de alimentação elétrica de todo o protótipo é uma bateria recarregável modelo T-12980 (Figura 2.14) cujos parâmetros operacionais estão descritos na Tabela 2.1. Numa de suas laterais existe um botão para ligá-la.

Tabela 2.1 – Parâmetros operacionais da bateria T-12980.

Entrada	Saída	Capacidade	Dimensões	Corrente máxima de saída	Massa
12,6 V (DC)	10,8-12,6 V (DC)	9800 mA · h	9,1 cm x 8 cm x 3 cm	1 A	414 g



Figura 2.14 – (a) Bateria T-12980.

Alguns circuitos requereram voltagem de alimentação diferente da fornecida pela bateria. Os CIs L7805 (STMicroelectronics) e LM317 (National Semiconductor) foram usados para ajustar a voltagem de alimentação para o nebulizador e para o gerador de centelha, respectivamente (Figura 2.14). O Arduino Uno pode ser seguramente alimentado com voltagens entre 7 e 12 V pelo conector de alimentação *jack*.

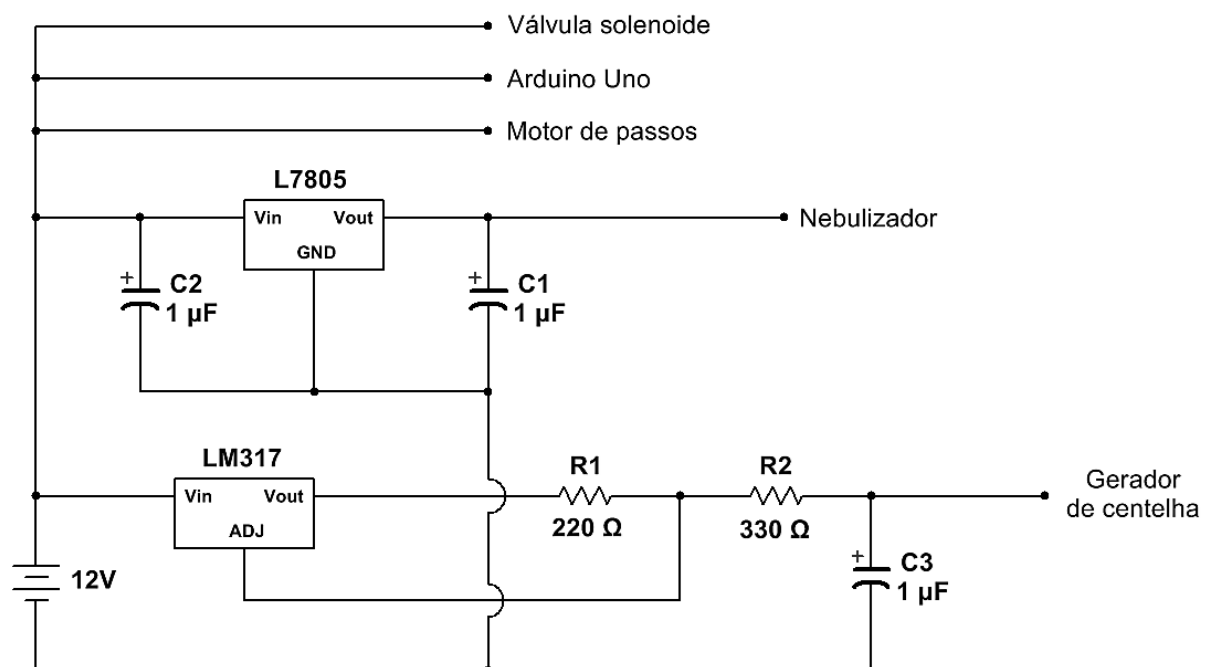


Figura 2.15 – Esquema do circuito de alimentação elétrica.

2.1.4.2 Unidade de controle

O protótipo emprega um Arduino Uno (Figura 2.16) em sua terceira revisão, cujo coração é o microcontrolador ATmega328, para o controle interno do protótipo e para o processamento de dados.

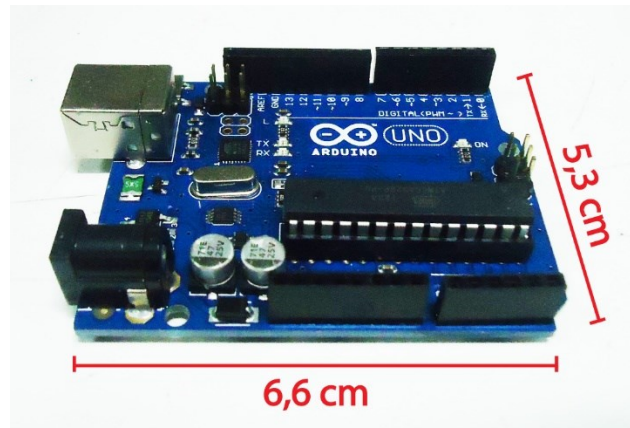


Figura 2.16 – Arduino Uno

Arduino é uma plataforma de prototipagem de projeto eletrônico *open source*, isto é, qualquer projeto baseado nele pode ser comercializado livremente desde que certas regras sejam cumpridas^[42]. Além disso, possui outras vantagens como:

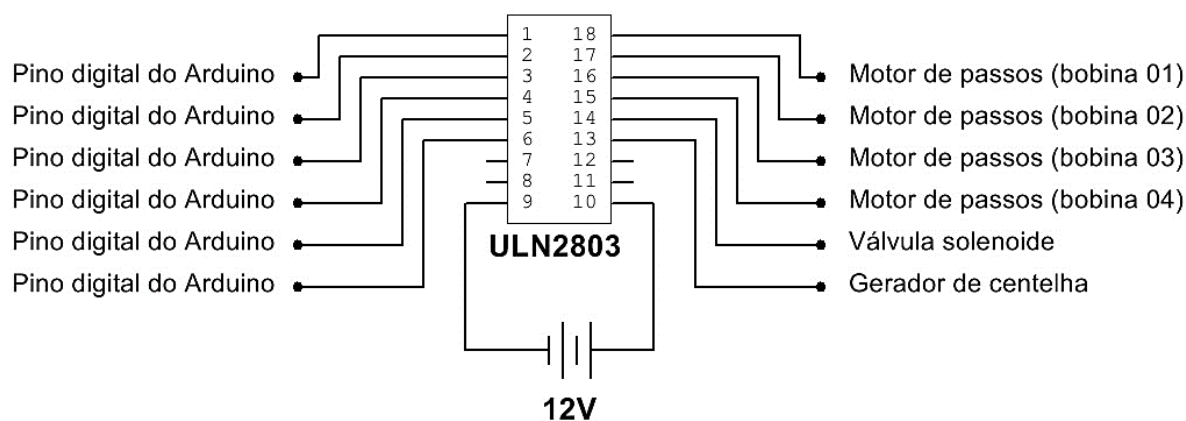
- Baixo custo;
- Ambiente de desenvolvimento integrado (IDE – *integrated development enviroment*) simples e amigável;
- Uso de *shields*, placas de circuito que adicionam novas funcionalidades quando acopladas a um Arduino;
- Fácil programação através de sua própria linguagem baseada em C++ auxiliada pelo uso de bibliotecas que facilitam o interfaceamento entre Arduinos e outros dispositivos como *shields* e outros.

A Tabela 2.2 sumariza as principais características operacionais da plataforma Arduino Uno.

Tabela 2.2 – Principais parâmetros operacionais do Arduino Uno.

Voltagem de operação	5 V
Voltagem de alimentação (recomendada)	7-12 V
Voltagem de alimentação (limites)	6-20 V
Número de pinos digitais de entrada/saída	14
Pinos de entrada analógica	6
Corrente direta por pino de entrada/saída	40 mA
Corrente direta para o pino de 3,3 V	50 mA
Memória <i>flash</i>	32 kB (ATmega328) dos quais 0,5 kB são usados pelo <i>bootloader</i>
SRAM	2 kB (ATmega328)
EEPROM	1 kB (ATmega328)
Velocidade de <i>clock</i>	16 MHz

Devido às limitações dos pinos de entrada/saída do Arduino Uno (Tabela 2.2), o circuito gerador de centelha, a válvula solenoide e o motor de passos não puderam ser acionados diretamente, o que levou ao uso do CI ULN2803 (STMicroelectronics) como mediador, constituído por um conjunto de transistores Darlington PNP. Cada pino de saída do ULN2803 (Figura 2.17) pode receber até 500 mA provenientes da carga.

**Figura 2.17** – Diagrama esquemático do acionamento de cargas com o ULN2803.

O nebulizador, entretanto, é acionado por pulsos elétricos: dois para ligá-lo e mais um para desligá-lo, totalizando um ciclo de três pulsos. Originalmente este utilizava um sensor de toque capacitivo para gerar os pulsos através do toque humano, que foi substituído por um pequeno circuito mostrado na Figura 2.18.

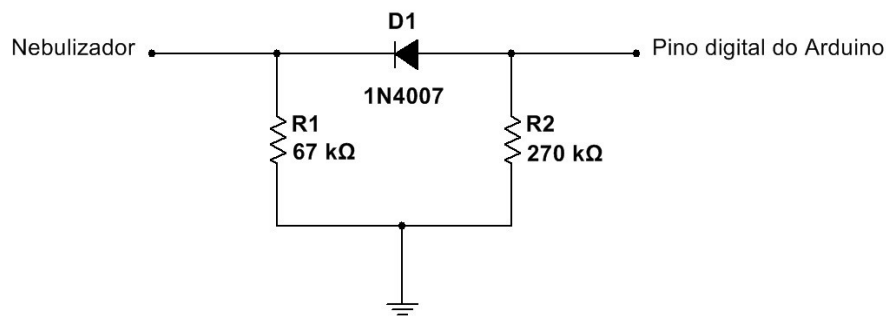


Figura 2.18 – Esquema do circuito de interfaceamento entre o Arduino e o nebulizador ultrassônico.

2.1.4.3 Processamento de sinal

Num primeiro estágio, a corrente elétrica produzida pelo fotodiodo BPX65, da ordem de μA , é convertida em voltagem por uma das unidades de amplificação do CI TLV2372 (Figura 2.19), fixada com ganho de $10^7 \Omega$. Essa configuração é conhecida como transimpedância. O nome se deve ao fato de o ganho ser dado em ohms, unidade de impedância, ao invés de ser um número adimensional.

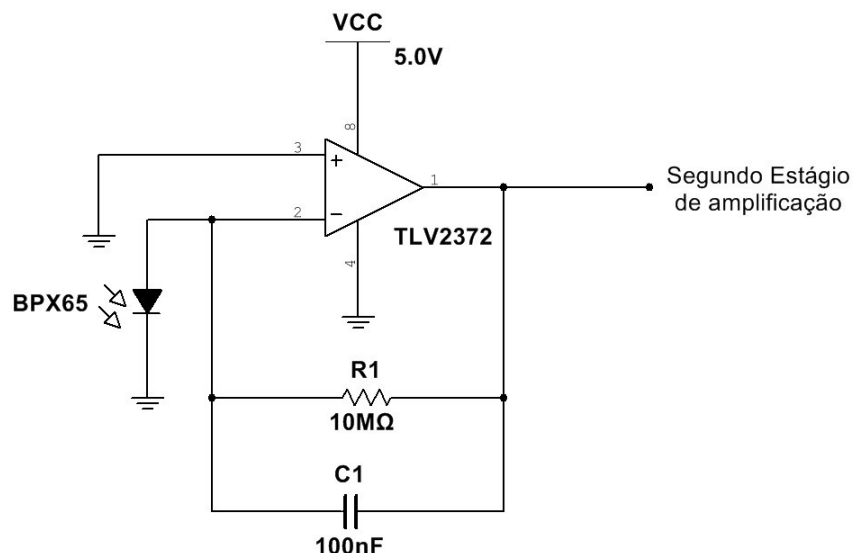


Figura 2.19 – Esquema eletrônico da detecção de sinal e do primeiro estágio de amplificação.

Em seguida, o sinal, agora em volts, passa por um filtro RC passa-baixa e então é amplificado novamente na outra unidade de amplificação do TLV2372, desta

vez com ganho variável máximo de 295. A frequência de corte do filtro RC é 0,16 Hz, isto é, frequências acima desta sofrem atenuação (ganho negativo) com isso aumentando o valor da relação sinal-ruído (SNR – *signal-to-noise ratio*). O circuito do segundo estágio está apresentado na Figura 2.20.

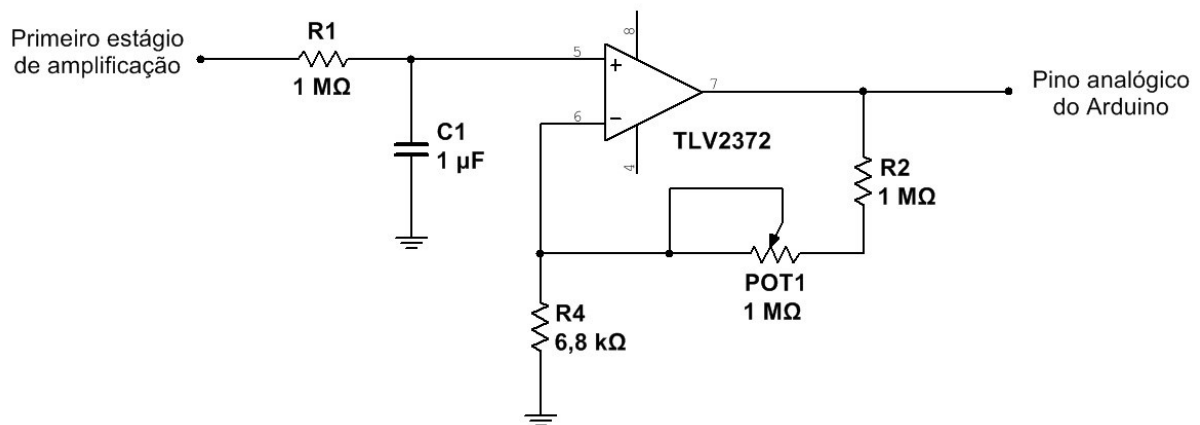


Figura 2.20 – Esquema do segundo estágio de amplificação.

Finalmente o sinal analógico é convertido em digital pelo conversor analógico-digital presente no microcontrolador ATmega328, que possui resolução de 10 bit. Assim sendo, voltagens de entrada que estão na faixa de 0 a 5 V são convertidas em números inteiros de 0 a 1024, resultando numa resolução de 5 V/1024 unidades ou 4,9 mV/unidade.

2.1.4.4 Gerenciamento do protótipo

Qualquer dispositivo móvel com sistema Android a partir da versão 2.4 executa sem problemas o aplicativo “Fotômetro App 0.5” desenvolvido para o gerenciamento do protótipo. Ele consiste basicamente numa tela em que se pode executar o processo de conexão com o módulo bluetooth, a realização de medidas e por fim a exibição dos resultados (Figura 2.21). O aplicativo foi desenvolvido no App Inventor em sua versão clássica, uma ferramenta disponibilizada gratuitamente pelo MIT para a criação de aplicativos simples para Android de forma fácil e que roda diretamente do navegador de Internet.



Figura 2.21 – Tela do aplicativo “Fotômetro App 0.5” que gerencia o protótipo obtida do IDE do App Inventor.

Para haver comunicação sem fio entre o Arduino e o dispositivo Android utilizou-se o módulo *bluetooth* JY-MCU de baixo custo (Figura 2.22), o qual se conecta diretamente ao Arduino e é alimentado por este. O módulo pode receber e enviar dados dentro de um raio de 10 m aproximadamente podendo variar de acordo com barreiras físicas no ambiente.

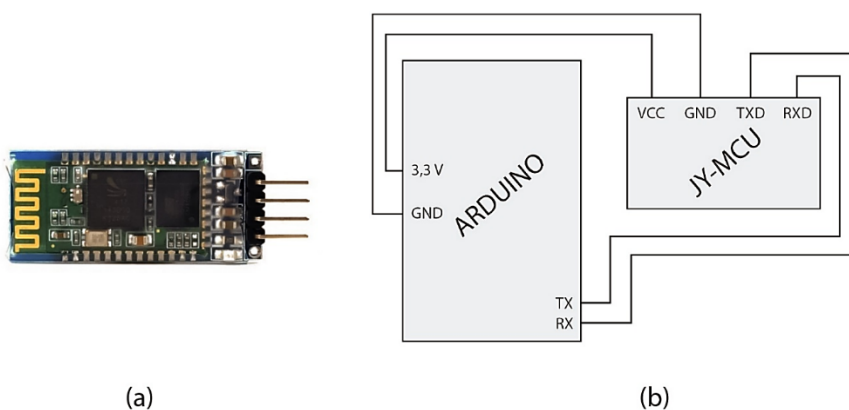


Figura 2.22 – (a) Módulo bluetooth JY-MCU. (b) Esquema de conexão entre o módulo bluetooth e o Arduino: VCC = 3,3 V; GND = 0 V.

Para executar algum bloco de instruções pré-programadas, como por exemplo para ligar a chama, o módulo *bluetooth* recebe um caracter do dispositivo Android e o

envia ao Arduino via comunicação serial. De modo semelhante, a voltagem suavizada pelos inúmeros processos de execução do algoritmo de média móvel é enviada via serial para o módulo *bluetooth* e este a envia ao dispositivo Android, que exibe o resultado na tela do aplicativo.

2.2 FUNCIONAMENTO DO PROTÓTIPO

2.2.1 Conexão entre o dispositivo Android e o módulo *bluetooth*

O primeiro passo é habilitar a conexão *bluetooth* no dispositivo Android e proceder ao pareamento deste com o módulo *bluetooth*. Estes procedimentos são feitos na seção “Opções” → “*Bluetooth*” do dispositivo, podendo variar um pouco dependendo da versão do Android. O módulo possui a senha de pareamento 1234 que deve ser digitada no dispositivo. Feito isso, basta abrir o aplicativo, considerando que o mesmo já esteja instalado, e clica-se no botão “Conectar”. Em seguida uma nova tela aparece mostrando o MAC do módulo, bastando clicar nele para iniciar a conexão, cuja prova advém da observação do LED vermelho do módulo. Se o LED pulsar numa frequência constante, o módulo e o dispositivo estão conectados.

No presente trabalho utilizou-se um *tablet* Samsung Galaxy Tab 7 (Samsung), entretanto qualquer dispositivo possuindo o sistema Android a partir da versão 2.4 executa o aplicativo “Fotômetro App 0.5” sem problemas.

2.2.2 Acendimento da chama

Ao tocar no botão “Acender Chama”, um caracter específico é enviado ao Arduino e este executa um bloco de instruções esquematizado na Figura 2.23.

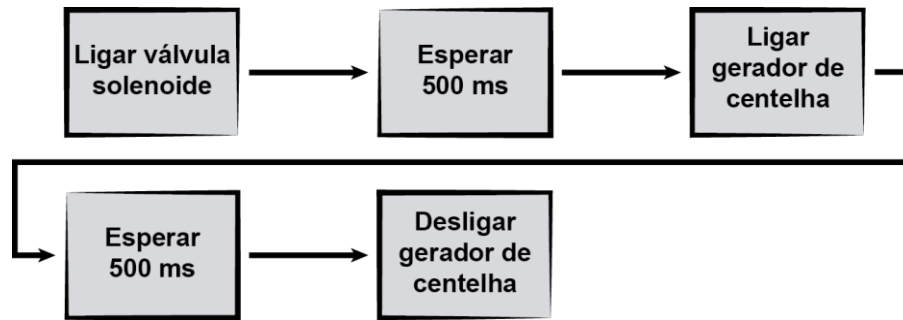


Figura 2.23 – Esquema simplificado da sequência de instruções que o Arduino executa para a geração da chama.

2.2.3 Execução de medidas

Uma vez que a chama está acesa, pode-se proceder às medidas. Isso é feito da seguinte forma: primeiramente, deposita-se uma ou duas gotas de amostra na superfície metálica do nebulizador; em seguida toca-se no botão “Obter Sinal”, fazendo com que o dispositivo Android envie um caracter específico para o Arduino. Este então executa o seguinte bloco de instruções mostrado na Figura 2.24. O tempo total de processamento é de aproximadamente 11 s.

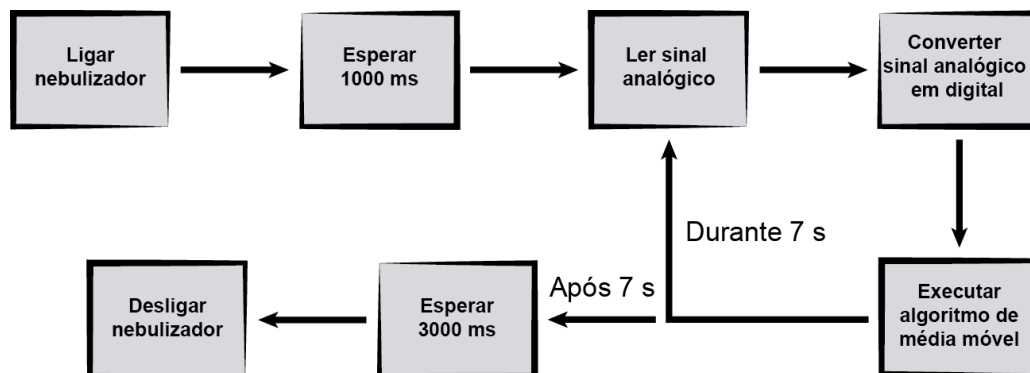


Figura 2.24 – Esquema simplificado da sequência de instruções que o Arduino executa para a realização de medidas.

2.2.4 Exibição de resultados

A voltagem média final é um número que ocupa quatro *bytes* de memória. O Arduino o converte numa sequência de caracteres que são enviados serialmente para o dispositivo Android.

Inicialmente, o dispositivo recebe e armazena o primeiro caracter. Em seguida o próximo caracter é concatenado ao anterior num processo se repete até que não haja mais fluxo pela serial. Finalmente, a voltagem é exibida na tela do aplicativo com a respectiva unidade de medida com precisão de 6 casas decimais (Figura 2.25).

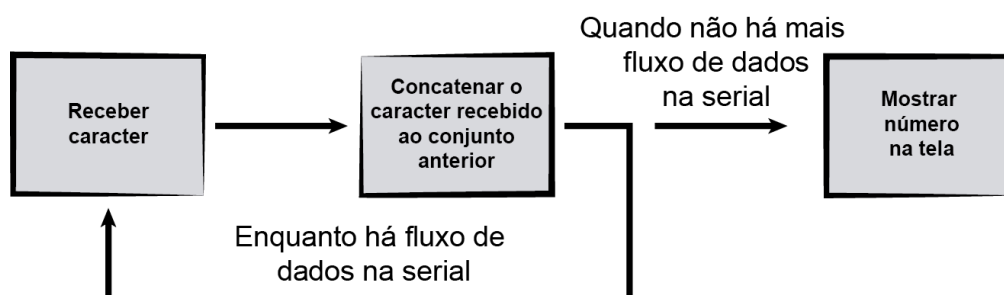


Figura 2.25 – Esquema simplificado da sequência de instruções que dispositivo Android executa para o recebimento e exibição de sinal.

2.3 ANÁLISE DE SOLUÇÕES DE CALIBRAÇÃO

De acordo com os procedimentos descritos na Seção 2.2, soluções de calibração de K^+ foram analisadas em quintuplicatas para a construção de uma curva analítica, bem como para a determinação de alguns parâmetros de desempenho. As concentrações utilizadas foram 0,5, 1,0 e 2,5 $mg\ L^{-1}$, preparadas a partir de uma solução estoque de 1000 $mg\ L^{-1}$.

Fez-se necessário a lavagem com uma ou duas gotas de água deionizada entre as medidas para evitar intercontaminação. Também, para maior confiabilidade, foram descartadas as duas primeiras medidas em cada nível de concentração.

2.3.1 Procedimentos para a avaliação do desempenho analítico

Para a construção da curva analítica empregou-se o método dos mínimos quadrados por meio do qual a reta de regressão é construída minimizando-se a soma quadrática dos resíduos das medidas^[43]. Inicialmente considerou-se uma relação linear entre a variável resposta, o sinal em volts, e a variável independente, a concentração de K^+ nas soluções padrão.

Foi realizada a análise de variância (ANOVA – *analysis of variance*) para verificar se o modelo linear obtido pelo método dos mínimos quadrados é de fato adequado para descrever o comportamento dos dados experimentais. As equações utilizadas na ANOVA estão apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Equações da ANOVA para a avaliação do modelo de calibração obtido pelo método dos mínimos quadrados.

Fonte	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Modelo	$SQ_{reg} = \sum_{i=1}^n n_i [(\hat{y})_i - \bar{y}]^2$	$p - 1$	$MQ_{reg} = \frac{SQ_{reg}}{p - 1}$
Resíduo	$SQ_r = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m [(y_i)_j - (\hat{y})_i]^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m n_i [(\hat{y})_i - \bar{y}_i]^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - n}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [(y_i)_j - \bar{y}_i]^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$

Onde: p = número de coeficientes do polinômio do modelo; n = número total de medidas e m = número de níveis da variável independente x .

A validação do modelo obtido consiste na análise dos resíduos de calibração e nos testes de falta de ajuste e de significância de regressão. Na análise de resíduos deixados pelo modelo verifica-se sua distribuição em torno do valor nulo. Se não há padrão, ou seja, se a distribuição dos resíduos for aleatória, comprova-se que as medidas em si são afetadas apenas por erros aleatórios. Caso contrário deve-se corrigir o modelo conforme o tipo de perfil apresentado ou fazer novos experimentos a fim de obter outro modelo satisfatório.

O teste F da falta de ajuste compara a média quadrática da falta de ajuste (MQ_{faj}) com a média quadrática do erro puro (MQ_{ep}). Se a razão MQ_{faj}/MQ_{ep} for maior que o ponto da distribuição F correspondente aos mesmos números de graus de liberdade no nível de confiança escolhido, conclui-se que essas médias são significativamente diferentes e por isso o modelo apresenta falta de ajuste. Almeja-se, portanto, o caso contrário.

O teste F da significância de regressão, por sua vez, compara a média quadrática dos resíduos deixados pelo modelo com relação à média dos valores de y

(MQ_{reg}) com a média quadrática dos resíduos deixados do modelo com relação aos dados experimentais (MQ_r). Se a razão MQ_{reg}/MQ_r é maior que dez vezes o valor do ponto da distribuição F, referente aos graus de liberdade de MQ_{reg} e MQ_r para um determinado nível de confiança, existe relação linear estatisticamente significativa entre o sinal e a concentração do analito.

Um a vez que o modelo descreva satisfatoriamente a relação entre o sinal analítico e a concentração de K^+ , pode-se então determinar os parâmetros de regressão conforme a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Equações para o cálculo dos parâmetros do modelo linear obtido pelo método dos mínimos quadrados e seus respectivos intervalos a 95% de confiança.

Parâmetro(s)	Modelo linear estimado: $(y_e)_i = b_0 + b_1 x_i$	Modelo linear populacional: $y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$
Coeficiente linear	$b_0 = \frac{\sum y_i - b_0 \sum x_i}{n}$	$\beta_0 = b_0 \pm t_{n-p} \cdot s_{b_0}$
Coeficiente angular	$b_1 = \frac{n \sum y_i x_i - \sum y_i \sum x_i}{n \sum (x_i)^2 - (\sum x_i)^2}$	$\beta_1 = b_1 \pm t_{n-p} \cdot s_{b_1}$
Erros-padrão	$s = \sqrt{MQ_r}$ $s_{b_0} = s \cdot \sqrt{\frac{\sum (x_i)^2}{n \sum (x_i - x_m)^2}}$ $s_{b_1} = \frac{s}{\sqrt{\sum (x_i - x_m)^2}}$	–

Onde: s é a estimativa do erro padrão das respostas; t é o ponto da distribuição de Student correspondente ao nível de confiança desejado.

Para avaliar a sensibilidade do protótipo estimou-se o LOD, correspondente à menor concentração da espécie de interesse detectável pela técnica instrumental e o limite de quantificação (LOQ – *limit of quantification*), a mais baixa concentração que pode ser quantificada dentro dos limites de precisão e exatidão do método^[44]. Outro parâmetro importante é a sensibilidade de calibração que é igual ao coeficiente angular da equação do modelo. O LOD e o LOQ foram estimados por meio de análises do branco, cujas equações estão apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Equações para o cálculo do LOD e do LOQ por meio da análise do branco.

Limite de detecção	$LOD = \frac{3 \cdot s_b}{b_1}$
Limite de quantificação	$LOQ = \frac{10 \cdot s_b}{b_1}$

Onde: s_b é o desvio padrão das medidas do branco para no mínimo 10 replicatas.

Os parâmetros estimados também foram avaliados quanto à significância em relação ao valor nulo por meio de um teste t emparelhado a 95% de confiança e $n-2$ graus de liberdade. O valor estatístico t foi calculado segundo as expressões apresentadas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Equações para o cálculo da estatística de t.

Parâmetro	Equação
β_0	$t_{\beta_0} = \frac{b_0}{s_{b_0}}$
β_1	$t_{\beta_1} = \frac{b_1}{s_{b_1}}$

Onde s_{b_0} é o erro padrão de b_0 e s_{b_1} é o erro padrão de b_1 .

O parâmetro considerado é significativamente diferente de zero se $t_{\beta} > t_{0,005;n-2}$ com 95% de confiança.

Capítulo 3

Resultados e discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 DESEMPENHO DO PROTÓTIPO

3.1.1 Fluxo de gás combustível

Os parâmetros operacionais relacionados ao sistema de gases não foram determinados devido à falta de dispositivos de medição.

A vazão de gás butano manteve-se praticamente constante pois existe equilíbrio dinâmico entre suas fases líquida e gasosa dentro do reservatório além da precisão existente nas válvulas de saída deste e das câmaras de gás. Entretanto, o valor máximo da vazão de combustível pode ser maior caso outra marca de refil seja utilizada devido à diferenças de fabricação da válvula.

3.1.2 Nebulização: eficiência e dificuldades

O aerossol gerado pelo nebulizador consiste em gotículas de tamanho muito pequeno, o que é vantajoso para a FES pois menos energia é gasta no processo de dessolvatação com isso aumentando o número de átomos no estado excitado. Seu fluxo turbulento, entretanto, tornou-se um problema constante. O sistema de amortecimento não resolveu por completo o referido problema porque não há câmara de mistura prévia no fotômetro de chama proposto e, com isso, o fluxo de aerossol está mais sujeito à perturbações entre a saída do tubo de amortecimento e as entradas dos queimadores. Variou-se a distância do tubo de amortecimento em relação às entradas dos queimadores e também tubos de diferentes diâmetros internos foram utilizados.

Outra consequência do sistema de nebulização aberto foi a dificuldade de se determinar a eficiência de nebulização. A maior parte da névoa de amostra acumulou-se nas paredes internas do tubo e seu excesso foi descartado. Uma pequena quantidade, de fato, foi aspirada pelas entradas de ar dos queimadores suficiente para a execução das medidas.

3.1.3 Estabilidade da chama

Chamas provenientes dos isqueiros maçaricos são, por padrão, estáveis e possuem cone estreito. A estrutura do queimador do isqueiro foi projetada comercialmente apenas para curtos períodos de uso, como, por exemplo, durante o acendimento de um cigarro. Os testes requereram, todavia, extensos períodos de uso do queimador o que acabou por comprometer a qualidade da chama.

Um dos fatores de influência foi a pureza do butano no reservatório de gás. Usos prolongados de butano impuro levam à obstrução de algumas partes internas do queimador e com isso a chama perde estabilidade. A limpeza com solução de detergente e mesmo com solução ácida não eliminaram por completo as impurezas internamente retidas. O sinal analítico, entretanto, não foi influenciado significativamente.

3.1.4 Sinal elétrico

O sinal elétrico após as duas etapas de amplificação mostrou-se muito sensível a perturbações provenientes do acionamento da válvula solenoide e do nebulizador. O Arduino foi, então, programado para efetuar as medidas 1,0 s após o nebulizador ser acionado e 3,0 s antes do mesmo ser desligado, tempo este utilizado também para eliminar qualquer excesso de amostra presente na superfície metálica deste.

Também foi constatado a presença de ruídos de alta frequência com amplitude de aproximadamente 50 mV. Sua influência sobre o sinal analítico foi avaliada realizando-se sucessivas medidas do branco. Como o desvio padrão do branco foi da ordem de 10^{-3} graças ao grande número de execuções do algoritmo de média móvel, concluiu-se que não houve influência significativa.

A proteção do invólucro de PVC e do disco seletor de filtros minimizou interferências provenientes da radiação de fundo. Apesar da contribuição da pequena área sensível do fotodiodo para esse fato, houve perda de sensibilidade porque apenas uma parte da potência radiante emergente do filtro foi, de fato, medida.

A baixa transmitância dos filtros disponíveis juntamente com a baixa sensibilidade mencionada restringiu as análises apenas às soluções de K^+ . Testes com soluções de Na^+ não mostraram resultados satisfatórios.

3.2 ANÁLISE DO MODELO LINEAR

3.2.1 Validação

Uma curva analítica foi construída a partir das soluções de calibração de K^+ com concentrações na faixa de 0,5 a 2,5 $mg \cdot L^{-1}$, a qual está mostrada na Figura 3.1. Apenas o padrão de concentração 0,5 $mg \cdot L^{-1}$ foi analisado em quintuplicata para estimar o erro puro e possibilitar o teste de falta de ajuste na ANOVA.

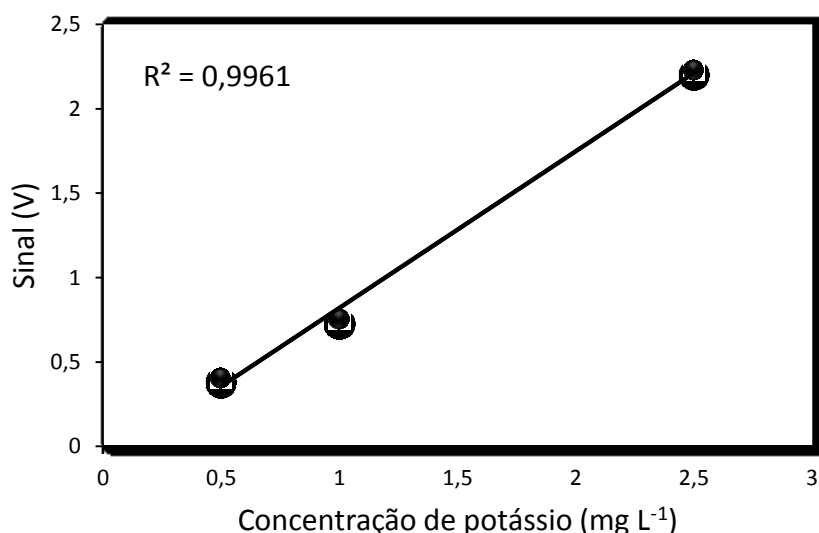


Figura 3.1 – Curva analítica para potássio.

Observa-se na Figura 3.1 que a reta de regressão está bem ajustada aos dados experimentais, sendo o valor de $R^2 = 0,9961$. Isso significa que 99,61% da variância total é explicada pelo modelo linear estimado. Apesar do exposto, este foi avaliado estatisticamente por meio da ANOVA, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Resultados da ANOVA para o ajuste do modelo estimado a um nível de 95% de confiança ($\alpha = 0,05$).

Fonte	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática
Modelo	$SQ_{reg} = 2,76159$	1	$MQ_{reg} = 2,76159$
Resíduos	$SQ_r = 0,01695$	5	$MQ_r = 0,00339$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = 0,01019$	1	$MQ_{faj} = 0,01019$
Erro Puro	$SQ_{ep} = 0,00677$	4	$MQ_{ep} = 0,00169$

Nota-se, pela inspeção da Tabela 3.1, que a regressão linear é muito significativa, pois $MQ_{reg} \gg MQ_r$. Entretanto, nada pode ser dito pela comparação visual entre MQ_{faj} e MQ_{ep} . Sendo assim, testes F foram aplicados para a análise de falta de ajuste e de significância de regressão e os resultados estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Resultados dos testes de falta de ajuste e significância de regressão para um nível de 95% de confiança ($\alpha = 0,05$).

Teste	$F_{estatístico}$	$F_{crítico}$	Valor-p
Falta de Ajuste	$\frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} = 6,01894$	$F_{1,4} = 7,70865$	$0,07019 > 0,05$
Significância de Regressão	$\frac{MQ_{reg}}{MQ_r} = 1631,92699$	$F_{1,5} = 6,60789$	$0 < 0,05$

Observa-se que não houve falta de ajuste, pois $F_{estatístico} < F_{1,4}$ ou Valor-p $> 0,05$, o que nos leva a não rejeitarmos a hipótese nula de que as variâncias associadas à falta de ajuste e ao erro puro provêm da mesma variância populacional dos erros aleatórios que afetam o sinal analítico. Observa-se, adicionalmente, que existe relação linear entre a variável resposta e a variável independente porque $F_{estatístico} > F_{1,5}$ ou Valor-p $< 0,05$ e assim a hipótese nula de que $\beta_1 = 0$ é rejeitada.

A Figura 3.2 exibe o comportamento dos resíduos de calibração, os quais estão distribuídos aleatoriamente em torno da linha que intercepta o valor nulo evidenciando bom ajuste linear.

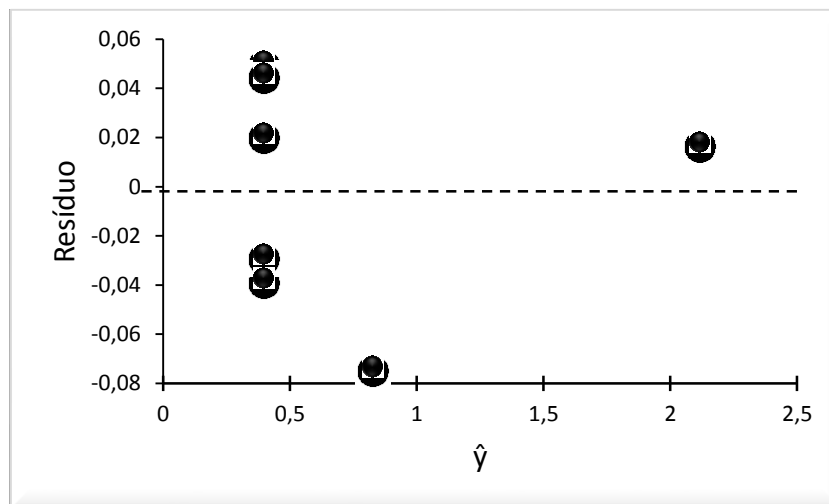


Figura 3.2 – Gráfico dos resíduos de calibração para K^+ .

Uma vez comprovado que o modelo linear está bem ajustado, foram executados testes de significância para os coeficientes linear e angular e então determinou-se seus respectivos limites de intervalo de confiança e os resultados estão expostos na Tabela 3.3. Nota-se que $\text{valor-p} > 0,05$ para o teste de significância estatística do coeficiente linear e por isso β_0 não é estatisticamente diferente de 0, ocorrendo o oposto no teste para o coeficiente angular.

Tabela 3.3 – Resultados dos testes de significância dos coeficientes linear e angular do modelo para um nível de 95% de confiança ($\alpha = 0,05$).

Teste	Modelo estimado: $\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_i$	$t_{\text{estatístico}}$	Valor-p
Significância do coeficiente linear	$b_0 = 0,03420$	-1,11343	$0,31617 > 0,05$
Significância do coeficiente angular	$b_1 = 0,86084$	30,88726	$0 < 0,05$
Intervalos limites a 95% de confiança	Erro-padrão	Modelo linear: $y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$	
Coeficiente angular	$s_{b_1} = 0,02787$	$\beta_1 = b_1 \pm t_5 \cdot s_{b_1}$ $\beta_1 = 0,86084 \pm 0,07164$	

3.2.2 Parâmetros de desempenho

Para a avaliação da precisão bem como da sensibilidade do protótipo foram estimados o LOD e o LOQ e comparados aos obtidos por Silva Lyra et al^[45] em um fotômetro de chama comercial Digimed modelo NK-2004 (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Comparação dos parâmetros de desempenho obtidos para as análises das soluções de calibração de K⁺.

Parâmetros	Protótipo	Fotômetro NK-2004 Digimed
LOD (mg·L ⁻¹)	0,00873	2,8
LOQ (mg·L ⁻¹)	0,02911	9,3

Capítulo 4

Conclusões

4 CONCLUSÕES

Um protótipo de fotômetro de chama foi construído, embora ainda não finalizado, no qual a amostra é atomizada em uma chama gerada por um isqueiro maçarico.

A facilidade e o poder da plataforma de prototipagem Arduino Uno permitiu a automação de todos os processos no equipamento sendo responsável tanto pelo controle dos componentes como pelo processamento de dados.

Destacam-se igualmente o aerossol ultrafino gerado pelo humidificador ultrassônico de baixa potência, a implementação da comunicação sem fio *Bluetooth*, o controle do protótipo ao simples toque de um dispositivo móvel com sistema operacional Android e a exibição de resultados em sua tela.

Constatou-se que as chamas geradas por isqueiros maçaricos possuem o pré-requisito para o sucesso da FES. São estáveis e exibem temperatura máxima constante.

Mesmo com as dificuldades encontradas uma curva de calibração foi obtida e validada estatisticamente pela ANOVA. Com isso estimou-se alguns parâmetros de desempenho como o LOD e o LOQ cujos valores foram menores que os obtidos por um fotômetro de chama comercial.

Para transformar o protótipo em produto final ainda são necessárias otimizações. Quanto ao sistema de nebulização e transporte de aerossol, é necessário estabilizar ainda mais o fluxo de aerossol nas proximidades das entradas de ar dos queimadores; quanto ao sistema de detecção óptica, diminuir o ganho total de amplificação de sinal pela utilização de um fototransdutor com responsividade na região do visível e área sensível maiores. Problemas ocasionais de intercontaminação ainda precisam ser minimizados.

Uma vez concluído, o fotômetro de chama portátil será capaz de fazer medições em amostras desconhecidas com a robustez necessária e a simplicidade de sua operação.

Capítulo 5

Referências

5 REFERÊNCIAS

1. COETZEE, J.F. A Brief History of Atomic Emission Spectrochemical Analysis, 1666-1950. *Journal of Chemical Education*, **77**: 5, **2000**.
2. CAPITÁN-VALLVEY, L.F.; PALMA, A.J. Recent developments in handheld and portable optosensing – A review. *Analytica Chimica Acta*, **696**: 27, **2011**.
3. HIEFTJE, G.M. Atomic Emission Spectroscopy - It Lasts and Lasts and Lasts. *Journal of Chemical Education*, **77**: 5, **2000**.
4. ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques. Chichester: John Wiley, **2007**.
5. SKOOG, D.A. et al. Fundamentals of Analytical Chemistry. 8th Ed. Mason: Cengage Learning, **2013**.
6. BROEKAERT, J.A.C. Optical Emission Spectrometry in Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Weinheim: Wiley, **2006**.
7. HARRIS, D.C. Quantitative chemical analysis. 10th Ed. New York: W. H. Freeman, **2010**.
8. Flame Photometer Models PFP7 and PFP7/C Operating and Service Manual, disponível em http://www.jenway.com/adminimages/PFP7_Manual%283%29.pdf. Acesso em: 6 jul. **2013**.
9. KAUR, H. Instrumental Methods of Chemical Analysis. Meerut: Pragati Prakashan, **2010**.
10. WOLDRING, M.G. Flame photometric determination of sodium and potassium in some biological fluids. *Analytica Chimica Acta*, **8**, **1953**.
11. SMITH, D.D.; BROWNER, R.F. Measurement of aerosol transport efficiency in atomic spectrometry. *Analytical Chemistry*, **54**: 3, **1982**.
12. GUSTAVSSON, A. Prediction of nebulizer characteristics for concentric nebulizer systems with a mathematical model. *Analytical Chemistry*, **56**: 4, **1984**.
13. MONTIEL, J. et al. The influence of the sample introduction system on signals of different tin compounds in inductively coupled plasma-based techniques. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **81**, **2013**.
14. STEPHENS, R.; WEST, T.S. Some analytical properties of low pressure flames. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **27**: 12, **1972**.

15. MELOCHE, V.W. Flame Photometry. *Analytical Chemistry*, **28: 12, 1956**.
16. YOUNG, L.G. Emission spectroscopy of solutions. A review. *Analyst*, **87: 1030, 1962**.
17. SCHRENK, W.G.; GENDENING, B.L. Performance of Interference Filters in Simple Flame Photometer. *Analytical Chemistry*, **27: 6, 1955**.
18. BUSCH, K.W.; MORRISON, G.H. Multielement flame spectroscopy. *Analytical Chemistry*, **45: 8, 1973**.
19. WINEFORDNER, J.D.; VICKERS, T.J. Flame spectrometry. *Analytical Chemistry*, **44: 5, 1972**.
20. WILLIS, J.B. 1954 revisited – thoughts on reading the thesis of C.Th.J. Alkemade. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **43: 9-11, 1988**.
21. COLLIER, H.B.; BARSCHEL, R.P. Adaptation of Photomultiplier Photometer to Beckman Du Spectrophotometer. *Analytical Chemistry*, **24: 6, 1952**.
22. CHAKRABARTI, C. The flame photometric determination of lead in lead alloys. *Talanta*, **9: 2, 1962**.
23. LAFRATTA, C.N. *et al.* Using a Homemade Flame Photometer to Measure Sodium Concentration in a Sports Drink. *Journal of Chemical Education*, **90: 3, 2013**.
24. MARK, D. *et al.* Microfluidic lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristics and applications. *Chemical Society Reviews*, **39: 1153, 2010**.
25. GOULTER, J.E. Hand-Held, Self-Contained Optical Emission Spectroscopy (OES) Analyzer, 2008103937, **2008**.
26. PRIYA, D.P. Ultra-portable wireless atomic optical emission spectrometers for use in elemental analysis of various conducting metals and their alloys, WO patent 2009109981, **2009**.
27. MITRA, B.; GIANCHANDANI, Y.B. The micromachined flashFET: a low-power, three-terminal device for high speed detection of vapors at atmospheric pressure, *MEMS*, 794-797, **2005**.
28. MITRA, B.; LEVEY, B.; GIANCHANDANI, Y.B. Hybrid Arc/Glow Microdischarges at Atmospheric Pressure and Their Use in Portable Systems for Liquid and Gas Sensing. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **36: 4, 2008**.
29. KARANASSIOS, V.; JOHNSON, K.; SMITH, A.T. Micromachined, planar-geometry, atmospheric-pressure, battery-operated microplasma devices

- (MPDs) on chips for analysis of microsamples of liquids, solids, or gases by optical-emission spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **388**: **8**, **2007**.
30. WEAGANT, S.; KARANASSIOS, V. Helium-hydrogen microplasma device (MPD) on postage-stamp-size plastic-quartz chips. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **395**: **3**, **2009**.
 31. JIN, Z.; SU, Y.; DUAN, Y. A Low-Power, Atmospheric Pressure, Pulsed Plasma Source for Molecular Emission Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **73**: **2**, **2001**.
 32. JIN, Z.; DUAN, Y. Simple, sensitive nitrogen analyzer based on pulsed miniplasma source emission spectrometry. *Review of Scientific Instruments*, **74**: **12**, **2003**.
 33. MCCULLOCH, R.; KARANASSIOS, V. Micro-sample introduction system for a micro flame device on-a-chip. *Fourth Biennial International Conference on Monitoring and Measurement of the Environment*, **209**, **2002**.
 34. HARMON, R. S. *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) - An emerging field-portable sensor technology for real-time, in-situ geochemical and environmental analysis. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **5**: **21-28**, **2005**.
 35. RAKOVSKÝ, J. *et al.* Testing a portable laser-induced breakdown spectroscopy system on geological samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **74**: **57**, **2012**.
 36. KRÄHLING, T. *et al.* Liquid electrode dielectric barrier discharge for the analysis of solved metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **26**: **1974**, **2011**.
 37. BABICHENKO, S. *et al.* A portable device and method for on-site detection and quantification of drugs, 2005111586, **2004**.
 38. GRUNDL, T. J. *et al.* Demonstration of a Method for the Direct Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Submerged Sediments. *Environmental Science & Technology*, **37**: **1189**, **2003**.
 39. GUTIÉRREZ, A.; BURGOS, J.A.; MOLTÓ, E. Development of an immunosensor based on the measurement of fluorescence. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **131**: **621**, **2008**.
 40. COSTA-FERNÁNDEZ, J. M. *et al.* Portable Fibre Optic Oxygen Sensor Based on Room-Temperature Phosphorescence Lifetime. *Microchimica Acta*, **134**: **145**, **2000**.

41. High Speed Detectors (BPX65), disponível em http://www.centronic.co.uk/downloads/High_speed_detectors_%28BPX65%29.pdf. Acesso em: 26 jan. **2014**.
42. Selling Arduino compatible products, disponível em <http://arduino.cc/en/Trademark/HomePage?from=Main.Trademark>. Acesso em: 31 jan. **2014**.
43. PIMENTEL, M.F.; NETO, B.B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos, *Química Nova*. **19: 268, 1996**.
44. RIBEIRO, F.A.L. et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados, *Quim. Nova*. **31: 164, 2008**.
45. SILVA LYRA, W. *et al.* Digital image-based flame emission spectrometry. *Talanta*, **77: 1584, 2009**.
46. INGLE, J. D.; CROUCH. Spectrochemical analysis, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., **1988**.

Capítulo 6

Apêndices

6 APÊNDICES

6.1 CÓDIGO FONTE DO PROGRAMA UTILIZADO NO ARDUINO UNO

```
#include <movingAvg.h>           // Inclusão da biblioteca responsável pela
                                // execução do algoritmo para implementação
                                // da média móvel.

movingAvg Fotodiodo;             // Criação do objeto Fotodiodo.

#define NMedidas 255             // Variáveis necessárias
double dleituras[NMedidas];     // para a implementação
byte indice = 0;                // do algoritmo.

#define PINO_VALVULA 3           //
#define PINO_CENTELHA 2         //
#define PINO_NEBULIZADOR 5      // Atribuição de rótulos
#define PINO1_MOTOR 8           // para os pinos digitais
#define PINO2_MOTOR 9           // utilizados.
#define PINO3_MOTOR 10          //
#define PINO4_MOTOR 11          //

#define VELOCIDADE 10           // Para o motor de passos.

void setup() {                  // Função necessária.
    Serial.begin(9600);         // Inicializa a comunicação serial.
    for (byte i = 2; i < 12; i++) pinMode(i, OUTPUT); // Configura os pinos digitais 2 a
                                                                // 11 como saída (OUTPUT)
}

void loop() {                   // Função necessária.
    if (Serial.available() == 1) { // Espera pelo recebimento de um caracter
        char ccaracter = Serial.read();
```



```

switch (ccaracter) {
    case 'a': {
        LigarChama();
        break;
    }
    case 'b': {
        DesligarChama();
        break;
    }
    case 'c': {
        LigarNebulizador();
        delay(1000);
        EnviarVoltagem(LerSinal());
        delay(3000);
        DesligarNebulizador();
        break;
    }
    case 'd': {
        LigarNebulizador();
        EnviarConcentracao(LerSinal());
        DesligarNebulizador();
        break;
    }
}

}

}

}

void LigarChama() { // Procedimento para ligar a chama.
    digitalWrite(PINO_VALVULA, HIGH); // Liga a válvula solenoide.
    delay(500); // Espera 500 ms.
    digitalWrite(PINO_CENTELHA, HIGH); // Liga o gerador de centelha.
    delay(500); // Espera 500 ms.
    digitalWrite(PINO_CENTELHA, LOW); // Desliga o gerador de centelha.
}

```

```

void DesligarChama() {
    digitalWrite(PINO_VALVULA, LOW);    //Desliga a válvula solenoide.
}

void LigarNebulizador() {              // Procedimento para ligar o nebulizador
    digitalWrite(PINO_NEBULIZADOR, HIGH); //
    delay(200);                          //
    digitalWrite(PINO_NEBULIZADOR, LOW);  // O nebulizador é ligado
    delay(200);                          // por meio da emissão de
    digitalWrite(PINO_NEBULIZADOR, HIGH); // dois pulsos elétricos.
    delay(200);                          //
    digitalWrite(PINO_NEBULIZADOR, LOW);  //
}

void DesligarNebulizador() {           //Procedimento para desligar o nebulizador.
    digitalWrite(PINO_NEBULIZADOR, HIGH); // O nebulizador é desligado
    delay(200);                          // por meio da emissão de
    digitalWrite(PINO_NEBULIZADOR, LOW); // um pulso elétrico.
    delay(200);                          //
}

double LerVCC() {                      //Função para leitura da voltagem de referência.
    long IResultado;
    double dVCC = 0;
    ADMUX = _BV(REFS0) | _BV(MUX3) | _BV(MUX2) | _BV(MUX1);
    delay(2);
    ADCSRA |= _BV(ADSC);
    while (bit_is_set(ADCSRA,ADSC));
    IResultado = ADCL;
    IResultado |= ADCH << 8;
    IResultado = 1125300L / IResultado;
    dVCC = (double)IResultado / 1000.000;
    return dVCC;
}

```

```
}
```

```
void GirarumQuartodeVolta() {
    for (byte i = 3; i != 0; i--) {
        digitalWrite(PINO1_MOTOR,HIGH);
        delay(VELOCIDADE);
        digitalWrite(PINO2_MOTOR,HIGH);
        delay(VELOCIDADE);
        digitalWrite(PINO1_MOTOR,LOW);
        delay(VELOCIDADE);
        digitalWrite(PINO3_MOTOR,HIGH);
        delay(VELOCIDADE);
        digitalWrite(PINO2_MOTOR,LOW);
        delay(VELOCIDADE);
        digitalWrite(PINO4_MOTOR,HIGH);
        delay(VELOCIDADE);
        digitalWrite(PINO3_MOTOR,LOW);
        delay(VELOCIDADE);
        digitalWrite(PINO1_MOTOR,HIGH);
        delay(VELOCIDADE);
        digitalWrite(PINO4_MOTOR,LOW);
    }
}
```

```
// Função que faz o
// motor de passos girar
// 45° em sentido anti-horário.
// O parâmetro da função delay()
// determina a velocidade
// dos passos.
```

```
double LerSinal() {
    long lTempo = millis();
    int nLeituraADC = 0;
    int nMediaADC = 0;
    double dVttagem = 0;
    while(millis() - lTempo < 7000) {
        nLeituraADC = analogRead(A0);
        nMediaADC = Fotodiodo.reading(nLeituraADC);
    }
    double dVCC = LerVCC();
```

```
// As medidas são feitas
// durante 7 s.
```

```

dVoltagem = (double)nMediaADC * (dVCC / 1023.00); // Converte o valor
                                                    // digitalizado
                                                    // em voltagem.

return dVoltagem;
}

void EnviarVoltagem(double a) {
    Serial.print(a, DEC);
}

void EnviarConcentracao(double a) {
    Serial.print(a, DEC);
}

```

6.2 BLOCOS LÓGICOS DO APLICATIVO FOTÔMETRO APP 0.5

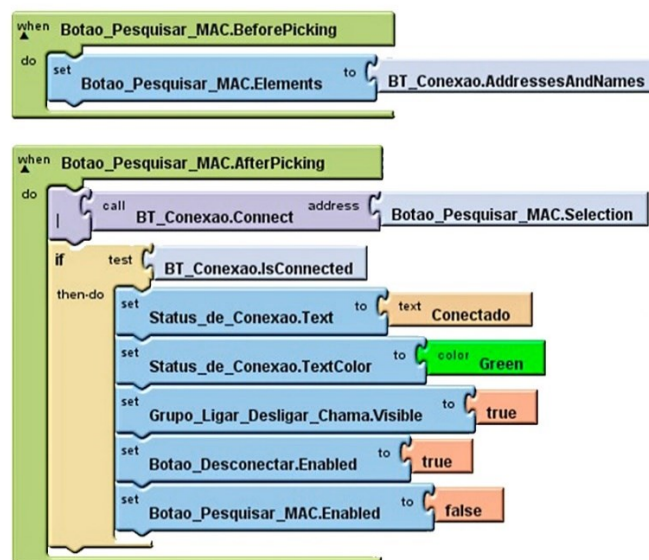


Figura 6.1 – Blocos lógicos relacionados ao estabelecimento da comunicação bluetooth.

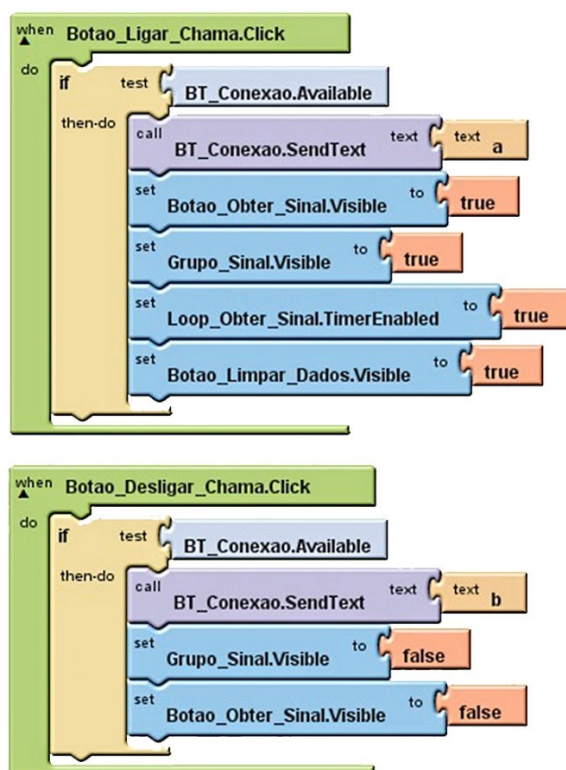


Figura 6.2 – Blocos lógicos relacionados ao acendimento da chama.

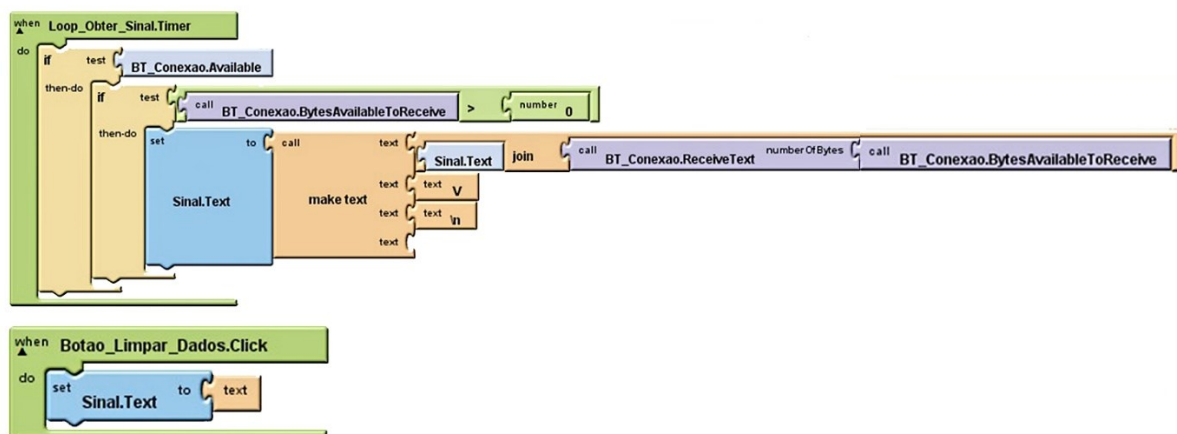


Figura 6.3 – Blocos lógicos relacionados ao processamento de dados.